Zeitschrift

für

Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,

sowie der Gebrauchsgegenstände.

Neue Folge der von A. Hilger † begründeten „Vierteljahresschrift über die Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie der Nahrungs- und Genußmittel etc." und der „Forschungs-Berichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene etc."

Organ der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker

und unter deren Mitwirkung

herausgegeben von

Dr. K. v. Buchka,
Professor u. Geh. Oberregierungsrat, Vortragender Rat im Reichsschatzamt Berlin.

Dr. J. König,
Geh. Regierungsrat, Professor an der Universität, Vorsteher der Versuchsstation Münster i. W.

Dr. A. Bömer,
Professor, Privatdozent an der Universität, Abteil. Vorsteher der Versuchsstation Münster i. W.

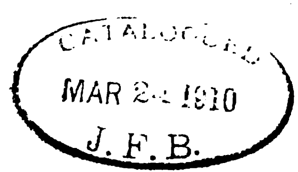
1908. Sechzehnter Band.

Juli bis Dezember 1908.



Berlin.
Verlag von Julius Springer.
1908.


BOSTON MEDICAL
LIBRARY.


MAR 24 1910
J. F. B.

Inhaltsverzeichnis.

Originalmitteilungen.

* bedeutet mit „Abbildungen“.

Referate.

Ständige Referenten: Dr. A. Behre-Chemnitz; Dr. P. Buttenberg-Hamburg; Prof. Dr. J. Brand-München; Dr. J. J. van Eck-Leiden; Dr. A. Hasterlik-München; Dr. C. Mai-München; Dr. W. Mecklenburg-Berlin; Dr. M. Müller-Berlin; Prof. Dr. C. A. Neufeld-München; Dr. A. Oelker-Berlin; Dr. J. Rammul-Moskau; Prof. Dr. H. Röttger-Würzburg; Dr. W. Roth-Coethen; Dr. A. Scholl-Münster i. W.; Prof. J. Sebelien-Aas (Norwegen); Dr. G. Sonntag-Berlin; Dr. A. Spieckermann-Münster i. W.; Dr. J. Tillmans-Frankfurt a. M.; Prof. Dr. H. Will-München.

Allgemeine Bestandteile der Nahrungs- und Genußmittel.

(S. 239—250, 684—693.)

Ernährungslehre.

(S. 746—748.)

Allgemeine analytische Methoden und Apparate.

(S. 176—180, 292—299, 473—476, 592—596).

Mikroskopische und bakteriologische Untersuchungsmethoden.

(S. 596—599.)

Forense Chemie.

(S. 299—305.)

Butter, Speisefette und Öle.

(S. 257—267, 404—411, 748—753.)

Mehle und Backwaren.

(S. 305—307, 536—539.)

Zucker, Zuckerwaren und künstliche Süßstoffe.
(S. 180—184, 411—414, 599—603.)

Honig.
(S. 414—416.)

Obst, Beerenfrüchte und Fruchtsäfte.
(S. 416—418, 603—605.)

Wurzelgewächse, Gemüse und sonstige pflanzliche Nahrungsmittel.

Gewürze.

Kaffee, Kakao, Tee.

Tabak.

Gärungserscheinungen.

Wein.

(S. 480—483, 605—619.)

Bier.

(S. 754—758.)

Spirituosen und Essig.

Alkoholfreie Getränke.

Konservierungsmittel.

Zubereitung der Nahrungsmittel. — Nahrungsmittelkontrolle. Verschiedenes.

Luft.

(S. 549—532.)

Gebrauchsgegenstände.

Technische Fette und Öle, Seifen, Harze, Wachse.

(S. 325—332, 494—495.)

Ätherische Öle.

(S. 552—556.)

Mineralöle.

Gummiwaren.

Gesetze, Gesetz-Entwürfe, Verordnungen u. s. w. Gerichts-Entscheidungen.

Allgemeines.

Fleisch, Fleischwaren und diätetische Nährmittel.

Butter, Speisefette und Öle.

Honig.

Obst, Beerenfrüchte und Fruchtsäfte.

Freie Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker.

Literatur.

Berichte über die Tätigkeit von Untersuchungsämtern etc.

Versammlungen, Tagesneuigkeiten etc.

Druckfehler-Berichtigung.

Außer der Berichtigung auf S. 239 sind noch folgende nachzutragen:

S. 29 Zeile 16 von unten lies Roquefort statt Requefort.
„ 31 „ 17 „ „ „ Zersetzungsprodukte statt Zesetzungsprodukte.
„ 353 „ 6 „ „ „ Haltbarkeit statt Verwendbarkeit.
„ 355 „ 4 „ „ sind hinter „diese“ die Worte „sehr rasch“ einzuschalten.
„ 357 „ 10 „ „ lies Alkali statt Alkohol.
„ 358 „ 21 „ „ ist hinter „den“ einzuschalten „verdorbenen“.
„ 359 „ 14 „ oben lies 2—3 % statt 1,15 %.
„ 439 „ 6 „ unten lies in der ersten Spalte nicht vorhanden statt vorhanden.
„ 447 „ 4 „ oben lies weitaus statt meistens.
„ 448 „ 15 „ „ ist das Wort „daher“ zu streichen.
„ 481 „ 13 und 32 von oben lies H. Müller-Thurgau statt H. Müller.
„ 603 „ 9 von oben lies Tempany statt Tempary.
„ 729 „ 5 „ unten lies § 12 statt § 2.
„ 730 „ 19 „ oben „ (§ 2) statt (§§ 2, 3).

Druck der Kgl. Universitätsdruckerei von H. Stürtz in Würzburg.

Zeitschrift

Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,

sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 1 und 2. 15. Juli 1908. 16. Band.

Siebente Jahresversammlung

der

Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker

in **Bad Nauheim**

am 29. und 30. Mai 1908.

Die 7. Hauptversammlung der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker fand unter dem Vorsitze von Geh. Regierungsrat Professor Dr. J. König-Münster i. W. am 29. und 30. Mai 1908 im Sprudelhotel zu Bad Nauheim statt.

Vertreten waren: Das Reichsamt des Innern und das Kaiserliche Gesundheitsamt durch Regierungsrat Dr. Beck-Berlin, die Kaiserliche Technische Prüfungsstelle durch Geh. Oberregierungsrat Professor Dr. von Buchka-Berlin, das Kgl. Preußische Ministerium der geistlichen, Unterrichts- und Medizinalangelegenheiten durch Geh. Medizinalrat Dr. Abel-Berlin, das Kgl. Bayerische Ministerium des Innern durch Bezirksamtmann Huber-München, das Kgl. Württembergische Ministerium des Innern durch Regierungsrat Dr. Spindler-Stuttgart, das Großh. Badische Ministerium des Innern durch Medizinalrat Ziegler und Professor Rupp-Karlsruhe i. B., das Großh. Hessische Ministerium des Innern durch Geh. Obermedizinalrat Dr. Hauser und Obermedizinalrat Professor Dr. Heyl-Darmstadt, das Herzogl. Braunschweig-Lüneburgische Staatsministerium durch Geh. Medizinalrat Professor Dr. Beckurts-Braunschweig, das Kgl. Polizeipräsidium Berlin durch Professor Dr. A. Juckenack-Berlin, das Großh. Kreisamt Friedberg durch Regierungsrat Muhl-Friedberg, die Stadt Bad Nauheim durch Bürgermeister Dr. Kayser-Bad Nauheim, die Großh. Badedirektion durch Geh. Baurat Dr. Eser-Bad Nauheim, die Großh. Kurdirektion durch Kurdirekter Freiherrn von Starck, der Schweizerische Verein analytischer Chemiker durch Kantonschemiker Dr. G. Ambühl-St. Gallen, der Verein Deutscher Chemiker, der Verband selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands und die Vereinigung öffentlicher analytischer Chemiker Sachsens durch Dr. G. Popp-Frankfurt a. M.

Von Mitgliedern waren anwesend:

Dr. Baier-Berlin,
Dr. Baumann-Recklinghausen,
Dr. Beckurts-Braunschweig,
Dr. Behre-Chemnitz,
Dr. Beythien-Dresden,
Dr. Bouhon-Altenburg, S.-A.,
Dr. Bömer-Münster i. W.
Dr. von Buchka-Berlin,
Dr. Buttenberg-Hamburg,
Dr. Cantzler-Mannheim,
Dr. Eichloff-Greifswald,
Dr. Farnsteiner-Hamburg,
Dr. Fiehe-Straßburg,
Dr. F. Fresenius-Frankfurt a. M.,
Dr. W. Fresenius-Wiesbaden,
Dr. Fritzmann-Frankfurt a. M.,
Dr. Grether-Coblenz,
Dr. Große-Bohle-Cöln,
Dr. Grünhut-Wiesbaden,

Dr. Günther-Gießen,
Dr. Halenke-Speyer,
Dr. Haß-Ludwigshafen a. Rh.,
Dr. Härtel-Leipzig,
Dr. Heckmann-Elberfeld,
Dr. von der Heide-Geisenheim a. Rh.,
Dr. Henkel-Weihenstephan,
Dr. Heuser-Oberhausen a. Rh.,
Dr. Hoffmann-Remscheid,
Dr. Juckenack-Berlin,
Dr. Kappeller-Magdeburg,
Dr. Klavehn-Rheydt,
Dr. Kopp-Münster i. W.,
Dr. König-Münster, i. W.,
Dr. Köster-Frankfurt a. O.,
Dr. Kraus-Neuß a. Rh.,
Dr. Krause-Frankfurt a. M.,
Dr. Krug-Speyer,
Dr. Künnmann-Vohwinkel,
Dr. Lau-Danzig,
Dr. Lehnkering-Duisburg,
Dr. Lührig-Breslau,
Dr. Mai-München,
Dr. Medicus-Würzburg,
Dr. Mezger-Stuttgart,
Dr. Murdfield-Hamburg,
Dr. Nattermann-M.-Gladbach,
Dr. Neufeld-München,
Dr. Nottbohm-Hamburg,
Dr. Parow-Berlin,
Dr. Paulmann-Cassel,
Dr. Peters-Braunschweig,
Dr. Petri-Frankfurt a. M.,
Dr. Plücker-Solingen,
Dr. Popp-Frankfurt a. M.,
Dr. von Raumer-Erlangen,
Dr. Reese-Kiel,
Dr. Reinsch-Altona,
Dr. Riechen-Essen,
Dr. Rothenfußer-München,
Dr. Röhrig-Leipzig,
Dr. Röttger-Würzburg,
G. Rupp-Karlsruhe,
Dr. Schellens-Frankfurt a. M.,
H. Schlegel-Nürnberg,
Dr. Schmidt-Marburg,
Dr. Schumacher-Aachen,
Dr. Schwabe-Crefeld,
Dr. Schwarz-Hannover,
Dr. Sendtner-München,
Dr. Spaeth-Erlangen.
Dr. Spieß-Frankfurt a. M.,
Dr. Spindler-Stuttgart,
Dr. Stood-Barmen,
Dr. Süss-Dresden,
Dr. Swaving-den Haag,
Dr. Tillmans-Frankfurt a. M.,
Dr. Weigmann-Kiel,
Dr. Weller-Darmstadt,
Dr. Wiedmann-Regensburg,
Dr. Willeke-Frankfurt a. M.,
Dr. Witte-Merseburg,
Dr. Wolff-Wetzlar,
L. Wolfrum-Bremen.

Als Gäste waren zugegen die Herren:

Geh. Medizinalrat Dr. Abel-Berlin,
Kantonschemiker G. Ambühl-St. Gallen,
Regierungsrat Dr. Beck-Berlin,
Apotheker Böhler-Bad Nauheim,
J. Braun-Worms a. Rh.,
Geh. Baurat Dr. Eser-Bad Nauheim,
Pastor Fleischmann-Jecha,
Dr. Graf-Bad Nauheim,
Geh. Obermedizinalrat Dr. Hauser-Darmstadt,
P. Hänel-Dresden,
H. Hensel-Hirzenhain,
Heydt-Bonn,
Obermedizinalrat Professor Dr. Heyl-Darmstadt,
K. Hofmann-Erlangen,
Bezirksamtmann Huber-München,
Bürgermeister Dr. Kayser-Bad Nauheim,
Expositus Kratzer-Frauensattling,
Dr. Lippold-Braunschweig,
Regierungsrat Muhl-Friedberg,
Dr. W. Nägeli-Mombach,
Kreisarzt Dr. Nebel-Friedberg,
P. Neumann-Parchim,
P. A. Noll-Mallendar a. Rh.,
Kurdirektor Freiherr von Starck-Bad Nauheim,
P. Waetzel-Freiburg i. B.,
Apotheker Dr. Werner-Bad Nauheim,
Medizinalrat Ziegler-Karlsruhe i. B.,
Rektor Professor Dr. Zimmer-Bad Nauheim,
Amtsgerichtssekretär J. Zimmermann-Freiburg i. B.

I. Sitzung.

Freitag, 29. Mai 1908.

Der Vorsitzende eröffnet um 8¾ Uhr die 1. Sitzung und heißt die zahlreich erschienenen Teilnehmer an der 7. Hauptversammlung der Freien Vereinigung Deut-

scher Nahrungsmittelchemiker herzlichst willkommen. Er begrüßt insbesondere auch die anwesenden Vertreter der Behörden und Vereine, sowie die sonstigen Gäste und verbindet mit dem Danke für deren Interessennahme auch den Dank an den Ortsausschuß für seine Mühewaltung bei der Vorbereitung der Versammlung.

Regierungsrat Dr. Beck-Berlin spricht den verbindlichsten Dank des Herrn Staatssekretärs des Innern, sowie des Herrn Präsidenten des Kaiserlichen Gesundheitsamtes für die freundliche Einladung zur 7. Hauptversammlung aus. Sie haben der Einladung gerne entsprochen und dem lebhaften Interesse, mit dem das Reichsamt des Innern und das Kaiserliche Gesundheitsamt die Beratungen der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker stets verfolgen, sowie der Anerkennung für die freudige und tatkräftige Mitwirkung an dem weiteren Ausbau sowohl der Nahrungsmittelchemie, als auch der Nahrungsmittelgesetzgebung durch die Beschickung der Versammlung Ausdruck gegeben. In Anbetracht der überlieferten guten Beziehungen zwischen der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker und dem Kaiserlichen Gesundheitsamte bedauere der Herr Präsident ganz besonders, infolge der gegenwärtigen Geschäftslage Abstand davon nehmen zu müssen, persönlich der Einladung Folge zu leisten. Mit der Versicherung seines ferneren Wohlwollens verbinde der Herr Präsident den Wunsch, daß die heutige Versammlung einen glücklichen und ersprießlichen Verlauf nehmen und einen weiteren Beitrag zu dem Zusammenwirken der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker mit dem Kaiserlichen Gesundheitsamte bilden möge.

Geheimer Obermedizinalrat Dr. Hauser-Darmstadt führt aus, der geschäftsführende Ausschuß der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker habe das Großh. Hessische Ministerium des Innern darum ersucht, es wolle sein Interesse an ihren Bestrebungen dadurch bekunden, daß es einen Vertreter zur 7. Hauptversammlung entsende. Diesem Ersuchen habe das Großh. Ministerium gerne entsprochen und den beiden Mitgliedern der Ministerialabteilung für öffentliche Gesundheitspflege, seinem Kollegen, Herrn Obermedizinalrat Dr. Heyl, dem Referenten für pharmazeutische und technische Angelegenheiten und ihm selbst den ehrenvollen Auftrag erteilt, die gewünschte Vertretung zu übernehmen. Wenn er für diese freundliche Einladung den Dank des Großh. Ministeriums überbringen dürfe, so dürfe er zugleich versichern, daß den Verhandlungen ein großes Interesse seitens der von ihm vertretenen Behörde entgegengebracht werde, um so mehr, als die einzelnen Beratungsgegenstände, wie beispielsweise die Untersuchung und Begutachtung der Milch, von größter Wichtigkeit seien und die Verhandlungen hierüber mannigfache Anregungen erwarten ließen. Die Zusammenfassung der verschiedenen wissenschaftlichen und praktischen Aufgaben der Chemie zu einer besonderen Spezialwissenschaft, der Nahrungsmittelchemie gehöre der Neuzeit an und die auf diesem unermeßlichen Arbeitsfelde sich aufbauende Vereinigung von Vertretern dieser Wissenschaft habe erst in den letzten Jahrzehnten stattgefunden. Trotz dieser kurzen Zeit sei es ihren Bestrebungen gelungen, ein großes Gebiet öffentlichen Interesses zu erobern und wichtige Fragen der Volkswohlfahrt und des wirtschaftlichen Lebens in den Bereich ihrer unermüdlichen Tätigkeit zu ziehen und in hervorragender Weise zu fördern. Möge auch das Ergebnis der diesjährigen Versammlung in Bad Nauheim ein ersprießliches sein. Mögen die Verhandlungen den maßgebenden Stellen brauchbare Anregungen geben, besonders aber dazu beitragen, daß ein richtiges Verständnis in bezug auf die Untersuchung und Begutachtung der Nahrungsmittel in weite Kreise der Bevölkerung dringt, da hierdurch die behördlichen Maßnahmen am besten zur wirksamen Durchführung gelangen.

Bürgermeister Dr. Kayser-Bad Nauheim heißt die Versammlung im Namen der Stadt Bad Nauheim willkommen. Er erinnert an die hervorragende Bedeutung der Lebensmittelüberwachung für die Städte, eines Gebietes, das der Forschung noch weiten Spielraum lasse. Er gibt der Hoffnung Ausdruck, daß sich die Teilnehmer

an der Versammlung nach getaner Arbeit in Bad Nauheim recht wohl und behaglich fühlen möchten.

Geheimer Oberregierungsrat Prof. Dr. v. Buchka-Berlin dankt im Namen der Kaiserl. Technischen Prüfungsstelle, der jüngsten Reichsbehörde, für deren Einladung zu der Versammlung und führt aus, daß sich bei der Einfuhr von Waren verschiedenster Art aus dem Auslande täglich Fragen ergeben, die mit der Nahrungsmittelchemie zusammenhängen, bei deren Lösung die Hilfe des Nahrungsmittelchemikers nicht zu entbehren sei. Er wünscht den Verhandlungen besten Erfolg.

Geheimer Medizinalrat Dr. Abel-Berlin überbringt den Dank des Herrn Preußischen Ministers der geistlichen, Unterrichts- und Medizinalangelegenheiten für dessen Einladung zur Versammlung, der er sein größtes Interesse entgegenbringe. Dieses Interesse sei schon sichtbar zum Ausdrucke gekommen durch den erfreulichen Aufschwung, den die Lebensmittelüberwachung in letzter Zeit in Preußen genommen habe. Es seien jetzt nur noch wenige preußische Städte ohne Nahrungsmitteluntersuchungsamt und auch in diesen werde wohl in Bälde der noch bestehende Mangel beseitigt werden. Er wünsche den heutigen Beratungen vollen Erfolg.

Bezirksamtmann Huber-München weist darauf hin, daß die Kgl. Bayerische Staatsregierung der Tätigkeit der Freien Vereinigung seit ihrer Gründung und auch diesmal wieder das größte Interesse entgegenbringe und von ihr schon oft wertvolle Aufschlüsse in bezug auf die staatliche Lebensmittelüberwachung erhalten habe. Je schwieriger die Lage der letzteren gegenüber der vielgestaltigen Tätigkeit der Industrie sei, um so wichtiger sei die Festlegung allgemeiner Grundsätze für die Beurteilung der einzelnen Lebensmittel, namentlich auch für die Gerichte und zum Ausgleiche der Gegensätze zwischen Produzent und Konsument. Er wünsche, daß die Beratungen auch diesmal wieder von bestem Erfolge begleitet sein möchten.

Regierungsrat Muhl-Friedberg dankt im Namen des Herrn Kreisrates Geh. Regierungsrat Dr. Fels für dessen Einladung zu der Versammlung, der an der Teilnahme leider verhindert sei, und begrüßt die Anwesenden im Namen des Großh. Kreisamtes Friedberg mit dem Wunsche, daß den Verhandlungen bester Erfolg beschieden sein möge.

Dr. G. Popp-Frankfurt a. M. kommt dem ehrenvollen Auftrage nach, die Versammlung namens des Vereins Deutscher Chemiker, des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands und der Vereinigung öffentlicher analytischer Chemiker Sachsens zu begrüßen. Er führt aus, daß wir in der Zeit der sozialen Bestrebungen, insbesondere zur Verbesserung der Lage der wirtschaftlich Schwachen leben. Auch in unseren Reihen seien in dieser Beziehung mancherlei Reformen nicht nur erwünscht, sondern dringend nötig. Mit großen Hoffnungen habe vor zwölf Jahren der gesamte Chemikerstand die Einrichtung des Staatsexamens für Nahrungsmittelchemiker begrüßt als eine Einrichtung zur Hebung des ganzen Standes. Diese Hoffnungen seien zum Teil auch erfüllt worden, vorerst aber mehr in idealer Hinsicht, weniger in wirtschaftlicher Beziehung. Die Vertreter der chemischen Industrie hätten es verstanden, in beiden Richtungen viel zu erreichen; möge es den Nahrungsmittelchemikern auch gelingen, dem Stande die ihm gebührende Stellung zu erkämpfen. Auf der Hauptversammlung sei zwar die Vertretung der Standesinteressen eine Nebenfrage, deren Bearbeitung in Gemeinschaft mit den anderen Korporationen der Fachgenossen in Kommissionen zu erfolgen habe; hier würden mehr die idealen Aufgaben der Nahrungsmittelchemie, die wissenschaftliche Durcharbeitung des Gebietes, die Schaffung einheitlicher Begriffe für die Erzeugnisse der Nahrungsmittelindustrie und der Schutz der Bevölkerung vor Benachteiligung gepflegt. Daß diese Aufgaben auf der 7. Hauptversammlung tüchtige Förderung finden möchten, sei der Wunsch, den er namens der durch ihn vertretenen Vereine zum Ausdrucke bringen wolle.

Kantonschemiker Dr. G. Ambühl-St. Gallen entbietet die besten Grüße des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker, zwischen dem und der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker Bande der Freundschaft und Kollegialität, beruhend auf gegenseitiger Achtung und Anerkennung bestünden. Die Anerkennung der deutschen Nahrungsmittelchemie sei insbesondere darauf begründet, daß aus der Praxis heraus auch die Wissenschaft in so hervorragender Weise gepflegt werde. Er gibt der Hoffnung Ausdruck, daß auch in Deutschland die Lebensmittelgesetzgebung einer so befriedigenden Lösung entgegengehen möge, wie sie sie in der Schweiz gefunden habe. Er überbringt schließlich eine herzliche Einladung zur Teilnahme an der im September in Aarau stattfindenden Versammlung des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker.

Nach Eintritt in die Tagesordnung erfolgt die zweite Beratung des Abschnittes:

Milch und Molkereinebenerzeugnisse.

Berichterstatter: Prof. Dr. H. **Weigmann**-Kiel.
(Vergl. diese Zeitschrift 1907, **14**, 65—78.)

Es liegen folgende Abänderungsvorschläge vor:

A. Abänderungen auf Grund der Beschlüsse der 6. Jahresversammlung der „Freien Vereinigung".

Zu S. 67 Zeile 14 von oben: „gehaltarmen" statt „dünnen fettarmen".
„ S. 72 Zeile 20 von unten: die Worte „im allgemeinen" sind zu streichen.
„ S. 73 Zeile 1 von oben: hinter „können" ist einzusetzen: „unter Umständen".
Zeile 7 von unten: hinter „vor" ist hinzuzufügen: „; sie können dann nur unter dem ihre Herkunft angebenden Namen verkauft werden. Mischungen von Kuhmilch und von Milch anderer Säugetiere, insbesondere von Ziegenmilch, können nicht als Milch im allgemeinen gelten."

B. Abänderungsvorschläge des wissenschaftlichen Ausschusses des „Deutschen Milchwirtschaftlichen Vereins".

Zu S. 65 Zeile 7 von unten: „erhältlichen" statt „vorhandenen".
Zeile 1 u. 2 von unten: „sie dient im allgemeinen nicht als Nahrungsmittel" statt „sie darf nicht in den Verkehr gebracht werden".
„ S. 66: Der erste Absatz kann wegfallen.
Zeile 17 von oben: „2,3—5,0 (oder noch größere Schwankungen)" statt „2,5—4,5%".
Zeile 21 von oben: „1,0350" statt „1,0340".
ist zwischen Zeile 35 u. 36 von oben einzuschieben: „Die Höhenschläge geben im allgemeinen eine fettreichere Milch als die Niederungsschläge."
Zeile 4 von unten: „des Rinderns (Brunst) der Kühe" statt „der Menstruation, „Brunst", „Rindern" der Kühe".
„ S. 67 Zeile 5 von oben: hinter „daher" ist einzuschalten: „den ungleichen Zwischenzeiten entsprechend".
Zeile 15 u. 14 von unten: „pflegt mit Verdauungsstörungen oder anderen Krankheitserscheinungen verbunden zu sein" statt „ist mit Verdauungsstörungen verbunden".
„ S. 68 Zeile 14 von unten: „Mehrzahl" statt „ziemliche Anzahl".
„ S. 69 Zeile 10 von oben: hinter „Kuh" ist einzufügen: „ja sogar um einen Teil des Gemelkes einer Kuh".
Zeile 22 von oben: „unterrichtete" statt „instruierte".

Zu S. 70 Zeile 8 von oben: „etwaige“ statt „eventuelle“.

Zeile 10 von oben: hinter „ist“ ist einzuschalten: „das spezifische Gewicht des Serums ist bisher nicht unter 1,0260 gefunden worden“.

Zeile 12 von unten: hinter „Fettgehaltes“ ist einzuschalten: „Sie läßt sich auch aus dem spezifischen Gewicht und dem Fettgehalt der Milch durch die Formel $r = \frac{d}{4} + \frac{f}{5} + 0{,}2$ ermitteln.“

„ S. 71: Der erste Absatz muß lauten: „7. Bestimmung des Säuregrades. Diese wird nach Soxhlet-Henkel mit ¹/₄ Normal-Natronlauge und 50 ccm Milch vorgenommen; der Säuregrad wird auf 100 ccm Milch berechnet angegeben (Schwankungen 5,5—9,0, im Mittel 6,8—7,5 Säuregrade). Dabei ist anzugeben, wie warm die Milch bei der Probennahme und bei der Untersuchung im Laboratorium war und wie lange Zeit zwischen Probennahme und Untersuchung verstrichen ist.“

Zeile 16 von oben: „weitere“ statt „neuere“.

„ S. 72 Zeile 8 von oben: zwischen „nichts“ und „hinzugesetzt“ ist einzuschalten: „(auch nicht Rahm)“.

Zeile 13 von oben: hinter „Untersuchung“ ist einzuschalten: „und dann auf den Vergleich mit der Stallprobe“.

Zeile 8 von unten: ist anzufügen: „Der Nachweis von Salpetersäure kann als Ergänzung des analytischen Nachweises einer Wässerung dienen.“

Ferner auf Vorschlag von C. Mai-München weiter anzuschließen: „Auch das Lichtbrechungsvermögen des Serums vermag zur Erkennung des Wasserzusatzes wertvolle Anhaltspunkte zu geben“.

„ S. 73 Zeile 5 von oben: hinter „unerläßlich“ ist einzuschalten: „dagegen ist bei wenigen (etwa 3 Kühen) der Nachweis einer Verfälschung schon ziemlich unsicher.“

Zeile 19 u. 20 von oben: die Worte: „ungefähr 20 Grad Thörner oder“ fallen weg.

Zeile 20 von oben: an Stelle der Zahl „8“ ist die Zahl „9“ zu setzen.

Dazu Antrag Weigmann: „Unter frischer Milch ist nur solche zu verstehen, welche beim Zusatz des doppelten Volumens 50%-igen Alkohols nicht gerinnt.“

„ S. 73 Zeile 21 von oben: hinter „übersteigt“ ist zu setzen: „Pasteurisierte Milch ist eine auf Temperaturen unter 100° erhitzte Milch. Sterilisierte Milch ist eine in luftdicht verschlossenen, vor unberufener Öffnung geschützten Flaschen auf mindestens 100° erhitzte Milch.“

Zeile 21 von oben: hinter „Milch“ ist einzuschalten: „und Rahm“.

Zeile 24 von oben: hinter „ausgeschlossen“ ist anzufügen: „Als Biestmilch wird eine Milch so lange angesprochen, als sie in frischem Zustande beim Kochen oder bei der Alkoholprobe mit dem doppelten Volumen 50%-igen Alkohols gerinnt.“

Zeile 22 von unten: hinter „verstehen“ ist einzufügen: „Doppelrahm soll mindestens 20%, Schlagrahm mindestens 25% Fett enthalten.“

Zeile 16 von unten: der Satz: „Im Interesse . . . .“ soll fallen.

Zeile 11 von unten: der Nachsatz: „soll aber nur . . . .“ soll fallen.

Zeile 6 von unten: hinter „besitzt“ ist einzuschalten: „bisweilen“.

Diskussion:

Dr. Günther wünscht redaktionelle Änderung von Zeile 7 S. 65. Der Ausdruck „erhältlichen“ sei unrichtig.

Dr. Neufeld betont, daß es sich darum handele, ob Kolostralmilch gesundheitsschädliche Eigenschaften habe; in diesem Falle dürfe sie überhaupt nicht in den Verkehr gebracht werden, auch nicht in den privaten.

Dr. Juckenack empfiehlt zu Absatz 2 statt „nicht in den Verkehr gebracht werden" besser zu sagen „nicht feilgehalten und verkauft werden", weil sie nicht gesundheitsschädlich ist. Diese Fassung entspreche alsdann der Fassung des Nahrungsmittelgesetzes.

Dr. Sendtner beantragt zu S. 70, Zeile 4 von oben: „Durch Zusatz von 2 ccm 20%iger Essigsäure zu 100 ccm der auf 40° anzuwärmenden Milch." (Angenommen.)

Dr. Fritzmann bittet die Herstellung des Serums durch freiwillige Gerinnung auszuschalten. Zur Bestimmung der Trockenmasse empfiehlt er die Anwendung von 10 g Milch.

Dr. Reinsch ist der Meinung, daß die Akten über die Frage, ob zur Bestimmung der Trockenmasse kleinere oder größere Mengen Milch zu verwenden seien, längst geschlossen sind. Es sei eine durch zahlreiche Versuche festgestellte Tatsache, daß man bei Anwendung von 2—3 g Milch völlig einwandfreie Ergebnisse erhalte, während bei Verwendung von 10 g Milch es sehr schwierig, wenn nicht unmöglich sei, Gewichtsbeständigkeit zu erreichen. Es liegen gerade über diesen Gegenstand Erfahrungen von fast allen größeren Untersuchungsanstalten vor, die sämtlich für die Verwendung von 2—3 g Milch sprechen. Er bitte daher den Vorschlag Fritzmann abzulehnen, zumal er nicht glaube, daß Herr Fritzmann selbst Erfahrungen über die Bestimmung der Trockenmasse mit geringen Milchmengen habe.

Dr. Grosse-Bohle schlägt vor, die Trockenmasse nur zu berechnen.

Der Vorsitzende beantragt die Bestimmung unter Anwendung von 2—3 g Milch. (Angenommen.)

Dr. Neufeld empfiehlt zu S. 71 Absatz 1 bei der Titration Angabe der Menge Phenolphthaleinlösung.

Dr. Henkel gibt an, daß auf 100 ccm Milch 4 ccm Phenolphthaleinlösung zuzusetzen sind.

Dr. Halenke ist für Streichung der Angabe der Temperatur und der Zeit zwischen Probennahme und Untersuchung.

Dr. von Raumer hält die Temperaturangabe ebenfalls für überflüssig. Bei Entnahme von Milchproben, in denen der Säuregrad festgestellt werden solle, empfehle sich der Zusatz einiger Tropfen eines neutralen Konservierungsmittels. Als solches habe sich Formalin am besten bewährt.

Dr. Halenke hält den Nitratnachweis für eine wichtige Ergänzung des sonstigen Untersuchungsergebnisses.

Dr. Neufeld macht zu S. 72 Zeile 8 darauf aufmerksam, daß in Amerika in normaler Milch infolge Fütterung mit nitrathaltigen Stoffen angeblich Salpetersäure gefunden worden sei.

Dr. Fritzmann warnt vor der Benutzung der Nitratreaktion als Überführungsmittel.

Dr. von Raumer glaubt, daß man Mitteilungen über angeblich normales Vorkommen von Nitraten in der Milch sehr vorsichtig aufnehmen müsse. Er habe nur einmal in einer Stallprobe eine Nitratreaktion erhalten; diese Stallprobe habe sich aber nachträglich als gewässert erwiesen.

Es folgt der Vortrag von C. Mai:

Über den Nachweis von Wasserzusatz zur Milch auf refraktometrischem Wege.

Von

C. Mai und S. Rothenfußer.

Mitteilung aus der amtlichen Milchuntersuchungsstelle der Stadt München. (Chemische Abteilung, als Nebenstelle II der Kgl. Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel.)

Es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, daß die Verfälschung der Milch durch Wasserzusatz im allgemeinen verwerflicher und daher schwerer zu ahnden ist, als diejenige durch Fettentzug oder Magermilchzusatz; wird doch durch die Wässerung der gesamte Nährstoffgehalt der Milch gleichmäßig vermindert, während durch teilweises Entrahmen oder durch Zusatz von entrahmter Milch eben nur einer der wert-

vollen Bestandteile, das Fett, eine Verminderung erfährt und die übrigen so gut wie unverändert bleiben. Dazu kommt die völlig unkontrollierbare und bekanntlich meist nichts weniger als einwandfreie Beschaffenheit des zur Milchfälschung verwendeten Wassers vom hygienischen Standpunkte aus.

Mit Recht hat daher schon A. Beythien[1]) darauf hingewiesen, daß dem Herabsinken des Nährstoffgehaltes der Milch nicht die nötige Beachtung geschenkt werde, obgleich darin eine nicht weniger große Gefahr für die Ernährung, namentlich der Säuglinge liege, als z. B. in der Verschmutzung der Milch, wobei er allerdings den Hauptwert auf den Fettgehalt der Milch zu legen scheint, während doch für die Bewertung der Milch als Nahrungsmittel ihrem Kohlenhydrat-, Protein-, Ferment- und Salzgehalte sicher die gleiche Beachtung zukommen muß, als dem Fettgehalte.

Aber auch allein schon vom wirtschaftlichen Standpunkte aus beansprucht die Wässerung der Milch die besondere Aufmerksamkeit der Lebensmittelüberwachung, wenn man die enormen Werte bedenkt, die im Milchverkehre umgesetzt und die im Deutschen Reiche zurzeit auf jährlich etwa 2,1 Milliarden Mark geschätzt werden; es läßt sich daraus unschwer ersehen, welche ungeheueren Summen unrechtmäßigen Gewinnes schon durch die geringsten Wasserzusätze zur Milch in Betracht kommen können. In München allein z. B., wo der Wert der Marktmilch auf etwa 20 Millionen Mark im Jahre zu schätzen ist, müßten die Bewohner bei Annahme einer durchschnittlichen Wässerung der Milch von nur 1 % jährlich etwa 200 000 Mark für einen Stoff bezahlen, den sie sonst in bekanntlich hervorragender Beschaffenheit in Form ihres Trinkwassers um 5 Pfg. für den Kubikmeter beziehen.

Daß daher jeder Wasserzusatz zur Milch, und sei er noch so gering, unter allen Umständen als Verfälschung zu gelten hat, bedarf wohl keiner weiteren Erörterung, wenn es auch an gegenteiligen Meinungen hierüber nicht fehlt[2]); die Frage, um die es sich handelt, ist lediglich die, ob und wie der Nachweis für einen stattgehabten Wasserzusatz zu erbringen ist.

Als wichtigster Wert zur Ableitung des Wasserzusatzes wird vielfach die fettfreie Trockenmasse angesehen; als wertvolle Unterstützung dabei — vielleicht noch neben dem qualitativen Nitratnachweise und der Aschenbestimmung — ist vor allem auch das spezifische Gewicht des Serums zu betrachten, eine Zahl, die, mit der nötigen Sorgfalt bestimmt, den erfahrenen Sachverständigen so gut wie nie im Stiche läßt.

Ein Übelstand dabei ist nur der, daß die Bestimmung des spezifischen Gewichtes, bezw. die Herstellung des Serums verhältnismäßig viel Zeit in Anspruch nimmt, sodaß dieses sonst so ausgezeichnete Verfahren in Fällen, in denen es sich um die rasche Feststellung von Wässerungen bei der Marktmilchkontrolle, namentlich auch bei Massenuntersuchungen handelt, nur schwer oder gar nicht anwendbar ist. Unseres Erachtens ist aber gerade rasches Arbeiten neben der nötigen Sicherheit der Befunde eine der ersten Bedingungen für eine erfolgreiche und wirksame Überwachung des Milchverkehres. Da es sich hier bei uns in der Mehrzahl um solche Fälle handelt, in denen nach Empfang der oft zahlreichen Proben innerhalb 1—2 Stunden eine Entscheidung getroffen werden muß, ob Wässerung vorliegt oder nicht, namentlich z. B.

---

[1]) Pharm. Zentralhalle 1907, 48, 124.

[2]) Vergl. „Vereinbarungen" 1897, Heft I, S. 67 und Röttger, Lehrbuch der Nahrungsmittelchemie, 3. Aufl. 1907, S. 196.

auch, ob als verdächtig beschlagnahmte Sendungen frei zu geben sind oder nicht, so haben wir mit bestem Erfolg an Stelle des spezifischen Gewichtes des Serums dessen Lichtbrechungsvermögen, mit Hilfe des Zeiß'schen Eintauchrefraktometers bestimmt, als Ergänzung des Ergebnisses der chemischen Untersuchung benutzt.

Die Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens als analytisches Hilfsmittel im allgemeinen erfreut sich bekanntlich der Einfachheit ihrer Ausführung und der Zuverlässigkeit ihrer Ergebnisse halber auf den verschiedensten Gebieten, wie z. B. bei der Untersuchung der Fette, der Gärungsprodukte u. s. w. ausgedehnter Anwendung [1]). Mit ausgezeichnetem Erfolg ist das Refraktometer auch zur Milchfettbestimmung verwendbar [2]).

Das Lichtbrechungsvermögen der Milch wurde zuerst im Jahre 1879 von G. Valentin [3]) bestimmt; er fand bei Kuhmilch einen Brechungsindex von 1,3502.

A. Jörgensen [4]) untersuchte das mit Lab hergestellte Milchserum mit dem Refraktometer und fand bei der Kopenhagener Marktmilch den Brechungsindex zwischen 1,3440 und 1,3455, bei Milch einzelner Kühe zwischen 1,3433 und 1,3465 schwankend. Er hält die Werte der Lichtbrechung zur Erkennung einer Milchfälschung auch dann für brauchbar, wenn die Bestimmung von Fett und spezifischem Gewicht zu keinem Ergebnis führt.

A. Villiers und M. Bertault [5]) halten die Werte der Lichtbrechung für geeignet zur Erkennung einer Wässerung der Milch. Sie benutzten Serum, das durch Aufkochen der Milch mit 1 %-iger Essigsäure am Rückflußkühler erhalten und dessen Lichtbrechung mit dem Oleorefraktometer von Amagat und Jean zu 38,5—42,5 gefunden wurde. Sie stellten ferner eine einfache Beziehung zwischen der Laktose und den Salzen des Serums fest.

R. Braun [6]) verwendete das Wollny'sche Refraktometer mit gutem Erfolge zur Laktosebestimmung in der Milch unter Benutzung eines durch Erhitzen mit Chlorcalcium hergestellten Serums.

F. Utz [7]) hat mit Hilfe eines Pulfrich'schen Refraktometers von Zeiß in Jena die Lichtbrechung des durch freiwilliges Gerinnen erhaltenen Milchserums bestimmt und den Brechungsindex guter Vollmilch bei 15° zwischen 1,3431—1,3442 gefunden; bei Milch mit 5 % Wasserzusatz gingen diese Zahlen auf 1,3425—1,3430, mit 10 % Wasser auf 1,3418—1,3425, mit 20 % Wasser auf 1,3411—1,3412 zurück. Aus den angeführten Zahlen geht hervor, daß durch die Bestimmung des Brechungsindex sehr wohl Fälschungen der Milch durch Wasserzusatz festgestellt werden können. Er betont ferner [8]), daß sich das Verfahren namentlich vor der Bestimmung

---

1) Vergl. H. Matthes, diese Zeitschrift 1902, 5, 1037. — Bernhard Wagner, Tabellen zum Eintauchrefraktometer. Sondershausen 1907, Selbstverlag.

2) Siehe E. Baier und P. Neumann, diese Zeitschrift 1907, 13, 369.

3) G. Valentin, Ein Beitrag zur Kenntnis der Brechungsverhältnisse der Tiergewebe. Arch. ges. Physiol. 1879, 19, 78—105; vergl. S. 102.

4) Alfred Jörgensen, Über die Verfälschung der Milch und die Nachweisung derselben mittels des Refraktometers. Landw. Jahrb. 1882, 11, 699—708.

5) A. Villiers und M. Bertault, Untersuchungen über die Milch. — Bestimmung der Wässerung. Monit. scientif. 1898, [4] 12, I. 270—271, sowie Bull. Soc. Chim. 1898, 19, 305.

6) Milch-Ztg. 1900, 29, 786; 1901, 30, 578, 596 und 613.

7) Österr. Chem.-Ztg. 1901, 4, 509.

8) Milch-Ztg. 1902, 31, 49.

des spezifischen Gewichtes des Serums bei Massenuntersuchungen hervorragend durch Einfachheit in der Ausführung und auch dadurch auszeichnet, daß es nur wenig Material erfordert.

A. Lam[1]) hat mit dem Refraktometer von Zeiß-Wollny gute Erfahrungen bei der Untersuchung des Serums von Milch, Magermilch und Buttermilch gemacht.

H. Matthes und F. Müller[2]) benutzten zuerst das Zeiß'sche Eintauchrefraktometer zur Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens des durch freiwillige Gerinnung der Milch erhaltenen Serums, das sie bei Mischmilch zu 40,6 Skalenteilen fanden; der höchste Wert betrug 44 Skalenteile. Sie stellten fest, daß Wasserzusätze von 10 % die Brechungswerte um 2,5—2,6 Skalenteile herabdrücken.

Nach Ripper[3]) schwankt der Brechungsindex des nach Radulescu hergestellten Milchserums von 1,3430—1,3442, bei 15°, also nur innerhalb sehr enger Grenzen. Rasse, Fütterung und Laktation sind ohne Einfluß. Im Gegensatze dazu zeigte sich das Lichtbrechungsvermögen der Milch kranker Kühe beträchtlich erniedrigt; so z. B. bei tuberkulösen Tieren von 1,3410—1,3427, bei solchen mit Fieber 1,3415 bis 1,3425, bei Maul- und Klauenseuche 1,3418—1,3420. Ripper hält daher das Lichtbrechungsvermögen für ein Kennzeichen dafür, ob Milch von gesunden oder kranken Tieren vorliegt.

F. Ertel[4]) konnte zwar letztere Angaben von Ripper bezüglich der Erkennung der Milch erkrankter Tiere nicht ganz bestätigen, zeigte aber ebenfalls, daß das Lichtbrechungsvermögen der Milch gesunder Tiere nur geringe Schwankungen aufweist, und zwar häufiger nach oben als nach unten. Er fand den Brechungsindex zwischen 1,3430 und 1,3434. Es ergaben sich auch Schwankungen der verschiedenen Tagesgemelke der gleichen Kuh, und zwar anscheinend bei kranken Tieren mehr als bei gesunden. Er hält das Verfahren für ziemlich empfindlich; seine Genauigkeit soll weniger von der Temperatur und der Bereitungsweise des Serums, als von der Übung des Beobachters abhängen.

Leach und Lythgoe[5]) erklären das Lichtbrechungsvermögen des Serums für ein allgemeines Erkennungsmittel einer stattgehabten Wässerung der Milch und sind der Ansicht, daß jede Milch, deren Serum ein unter 39 Skalenteilen liegendes Brechungsvermögen besitzt, als gewässert zu bezeichnen ist. Sie bereiten das Serum durch Erwärmen von 100 ccm Milch mit 2 ccm 25 %-iger Essigsäure (1,0350). Bei Milch bekannter Herkunft fanden sie Werte von 40—44,5.

Über ähnliche Erfahrungen berichtet Basset[6]).

Schnorf[7]) kommt auf Grund seiner Untersuchungen, die sich auf die Bestimmung des Gefrierpunktes, des elektrischen Leitvermögens und der Lichtbrechung erstrecken, zu dem Schlusse, daß die Voraussetzungen von Ripper nicht überall zutreffen und daß die Lichtbrechung nur als ein Wahrscheinlichkeitsverfahren zur

---

[1]) Chem.-Ztg. 1903, 27, 280.

[2]) Zeitschr. öffentl. Chem. 1903, 9, 173.

[3]) Milch-Ztg. 1903, 32, 610.

[4]) Milch-Ztg. 1904, 33, 81.

[5]) Albert E. Leach und Hermann C. Lythgoe, Die Erkennung gewässerter Milch. — Journ. Amer. Chem. Soc. 1904, 26, 1195—1203.

[6]) Bull. Soc. Pharm. Bordeaux 1904, 353.

[7]) C. Schnorf, Physikalisch-chemische Untersuchungen physiologischer und pathologischer Kuhmilch. Inaugural-Dissertation. Zürich 1904.

Erkennung kranker Tiere angesehen werden könne. Säuerung und freiweilige Gerinnung der Milch ließen sich an einer Veränderung des Lichtbrechungsvermögens nicht erkennen. Er ist der Ansicht, daß letzteres nicht mehr leiste, als spezifisches Gewicht und Trockensubstanz der Milch, daß es diese aber sehr gut ergänzen könne.

M. Henseval und S. Mullie[1]) fanden den Brechungsindex bei normaler Milch zu 1,3429—1,3445 und glauben, daß seine Bestimmung zum Nachweise einer stattgehabten Wässerung dienen kann. Ein Wasserzusatz von 10 % erniedrigt den Brechungsindex um etwa 0,00102. Ihrer Ansicht nach ist jede Milch mit einem Brechungsindex unter 1,3425 als gewässert und solche zwischen 1,3425 bis 1,3429 als verdächtig zu erklären; die Refraktometrie der Milch ist nach ihren Erfahrungen imstande, wichtige Dienste zu leisten, indem sie mit Sicherheit in sehr vielen Fällen Wasserzusätze von 10—15 %, in allen Fällen aber solche von 20 % erkennen läßt. Selbstverständlich müsse eine chemische Untersuchung der Milch damit Hand in Hand gehen.

Cotherau[2]) hat bei 35 Stallproben von sehr verschiedener Zusammensetzung keine Lichtbrechung unter 40 Skalenteilen gefunden. Eine Probe mit der Brechung 43,7 hatte nach Zusatz von 10 % Wasser noch eine solche von 39; bei einer anderen mit der Brechung 44,7 ging diese auf Zusatz von 10 % Wasser auf 40,2 zurück. Er gibt an, daß das Lichtbrechungsvermögen des nach Villiers und Bertault hergestellten Serums außer vom Milchzucker- und Salzgehalte noch von den Albuminoiden abhängig sei, die eine Erhöhung von 2—3 Skalenteilen bedingten.

Ähnliche Erfahrungen machten P. Ducros und H. Imbert[3]) mit dem Differentialrefraktometer nach Jean und Amagat.

M. Mansfeld[4]) empfiehlt die Verwendung von mit Essigsäure von genau 25 % in bestimmter Menge hergestellten Serums. Vollmilch zeigte eine Brechung von 40,7—43,0 Skalenteilen des Zeiß'schen Eintauchrefraktometers. Die durchschnittliche Erniedrigung der Refraktometeranzeige betrug für je 10 % Wasserzusatz 2,65 Skalenteile.

Utz[5]) rät von der Herstellung des Serums durch Zusatz von Essigsäure oder Erhitzen ab und empfiehlt Verwendung des durch freiwilliges Gerinnen erhaltenen Serums. Er stellte auch fest, daß das Serum zur Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens völlig klar filtriert sein müsse und daß Zusätze von Konservierungsmitteln zur Milch, wie Natriumbicarbonat oder Borax, deren Lichtbrechungsvermögen erhöhen. Er zeigte ferner[6]), daß mit Lab gewonnenes Serum immer ein höheres Lichtbrechungsvermögen besitzt als ein Serum freiwillig geronnener Milch. Die Abweichung kann bis zu einem ganzen Skalenteil des Eintauchrefraktometers ausmachen. Er erklärt die Bestimmung der Lichtbrechung nicht nur für eine wertvolle Ergänzung der sonstigen Befunde, sondern auch für ein Mittel, das auch gewissermaßen als Vorprüfung sowie bei Massenuntersuchungen sehr gute Dienste leistet.

---

[1]) Revue Général du Lait 1905, 4, 529.

[2]) A. Cotherau, Nachweis der Wässerung in der Milch durch das Refraktometer. Bull. Soc. Chim. Paris 1905, [3] 33, 234—236.

[3]) Bull. Scienc. Pharmacol. 1905, 7, 65.

[4]) Österr. Chem.-Ztg. 1905, 8, 546, sowie M. Mansfeld, Die Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 2. Aufl. Leipzig und Wien 1905. Franz Deuticke. S. 27.

[5]) Molkerei-Ztg. Berlin 1906, 16, 109 und 123.

[6]) Chem.-Ztg. 1906, 30, 844.

Albert E. Leach[1]) hält jede Milch, deren Serum ein unter 39 Skalenteilen des Zeiß'schen Eintauchrefraktometer liegendes Lichtbrechungsvermögen besitzt, für gewässert. Das Verfahren hat sich bei der Überwachung der Marktmilch gut bewährt und es konnten dadurch Wässerungen festgestellt werden, die sich nach der Beurteilung auf Grund der fettfreien Trockenmasse der Erkennung entzogen haben würden. Die Brechungswerte bei Milch bekannter Herkunft lagen zwischen 39 und 44,4 Skalenteile. Er zeigte ferner, daß zwischen dem Lichtbrechungsvermögen und der fettfreien Trockenmasse kein bestimmtes Verhältnis besteht, indem Milch mit niedrigem Gehalt an fettfreier Trockenmasse ein hohes Lichtbrechungsvermögen haben kann und umgekehrt.

Barthel[2]) behauptet dagegen, daß die Lichtbrechung nur bei ganz groben Verfälschungen der Milch einen Ausschlag gebe und daß sie an Genauigkeit weit hinter dem kryoskopischen Verfahren zurückstehe.

Ein ähnliches absprechendes Urteil fällt auch noch Rievel[3]), der angibt, daß das Lichtbrechungsvermögen normaler Milch in solchen Grenzen schwanke, daß aus seiner Verminderung allein kein Schluß auf Wässerung gezogen werden dürfe.

Da aber weder Barthel noch Rievel nähere Angaben über die Art ihrer Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens machen und auch sonst keine Belege dafür beibringen, so können ihre Angaben wohl nur den Wert unkontrollierbarer Behauptungen beanspruchen. Das gleiche gilt für die Angaben von Schnorf.

Aus den Ausführungen der übrigen Autoren geht dagegen hervor, daß das Lichtbrechungsvermögen des Serums normaler Milch nur innerhalb verhältnismäßig enger Grenzen schwankt, daß es durch Wasserzusatz stark beeinflußt wird und seine Bestimmung daher zweifellos ein vorzügliches Mittel zur Erkennung eines solchen bildet.

Man wird allerdings die von den genannten Autoren angewandten verschiedenen Verfahren zur Gewinnung des Serums nicht als einwandfrei bezeichnen können.

Bei der freiwilligen Gerinnung der Milch z. B. ist sicher ein mehr oder weniger großer Teil der Laktose zerstört, von deren Menge ja die Lichtbrechung wohl in erster Linie, wenn auch nicht ausschließlich abhängt. Die aus der Laktose entstandene Milchsäure besitzt ein erheblich stärkeres Lichtbrechungsvermögen als diese. Essigsäure ist zur Herstellung des Serums durchaus ungeeignet, weil ihr Lichtbrechungsvermögen von dem der Laktose ebenfalls zu stark abweicht; dazu kommt, daß die Essigsäure nicht ohne Einwirkung auf einzelne Milchbestandteile ist, daß das Serum mehr oder weniger Eiweiß enthält, und daß auch schließlich der mit der Essigsäure in die Probe gelangende Wassergehalt die Brechung beeinflußt. Auch die Labfällung kann wegen der unkontrollierbaren Wirkung der verschiedenen Labpräparate nicht als unbedingt einwandfrei gelten. Außerdem erfordern diese Darstellungsweisen eine Filtration des Serums, die bekanntlich oft sehr langsam und mangelhaft verläuft, wodurch das Verfahren in allen Fällen, in denen es auf Schnelligkeit ankommt, wenig geeignet erscheint.

---

[1]) Bericht der Lebensmittel-Inspektion der staatlichen Gesundheitsbehörde von Massachusetts 1906, **38**, 30—33.

[2]) Chr. Barthel, Die Methoden zur Untersuchung von Milch- und Molkereiprodukten. Leipzig 1907. Verlag von M. Heinsius' Nachf. S. 118.

[3]) H. Rievel, Handbuch der Milchkunde. Hannover 1907. Verlag von M. und H. Schaper. S. 302.

Immerhin können aber auch nach den genannten Verfahren, wenn immer unter den gleichen Versuchsbedingungen gearbeitet wird, unter sich vergleichbare Befunde erzielt werden; nur werden die unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Werte nicht miteinander vergleichbar sein.

Es ist nun das Verdienst von E. Ackermann[1]), dem Verfahren eine Form gegeben zu haben, die allen Anforderungen der Praxis in bezug auf Genauigkeit und Sicherheit der Ergebnisse, sowie Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung entspricht und den bisher benutzten Verfahren zum Nachweise der Wässerung weitaus vorzuziehen ist.

Ackermann verwendet ein durch Erhitzen der Milch mit Chlorcalciumlösung bestimmter Stärke gewonnenes, eiweißfreies Serum, das ohne Filtration — ein nicht hoch genug zu schätzender Vorzug — direkt untersucht werden kann. Der Zusatz von Chlorcalciumlösung ist so bemessen, daß ihr Einfluß vernachlässigt werden darf; sie wird auf das spezifische Gewicht von 1,1375 eingestellt und hat in der Verdünnung von 1 : 10 im Eintauchrefraktometer bei 17,5° eine Brechung von 26 Skalenteilen. 30 ccm Milch werden in entsprechend großen Reagenscylindern, die man sich zweckmäßig mit Marke bei 30 ccm und einem aufgeschliffenen Schild für die Nummer versehen läßt, mit 0,25 ccm der Chlorcalciumlösung vermischt, nach Aufsetzen eines Kautschukstopfens mit 22 cm langer Kühlröhre 15 Minuten im lebhaft siedenden Wasserbad erhitzt und dann durch Einstellen in kaltes Wasser abgekühlt, worauf das Serum ohne weiteres klar abgegossen und nach dem Temperieren auf 17,5° zur refraktometrischen Untersuchung benutzt werden kann. Er fand auf diese Weise bei der Untersuchung von 2800 Proben normaler Milch Schwankungen von 38,5—40,5 Skalenteilen.

Zusätze von 5 % Wasser setzen die Brechung schon um 1,3 Skalenteile und solche von 10 % Wasser um 2,3 Skalenteile herab; ein Beweis für die außerordentlich große Empfindlichkeit des Verfahrens.

Schon Utz[2]) konnte auf Grund seiner Erfahrungen die Angaben Ackermann's bestätigen. Er schlug auch damals schon vor, die Bestimmung des Lichtbrechungsverfahrens nach einheitlichem Verfahren in die „Vereinbarungen" aufzunehmen. Auf Grund unserer Erfahrungen können wir uns diesem Vorschlage nur durchaus anschließen.

E. Baier und P. Neumann[3]) benutzen zur Herstellung des Serums das von Riegler[4]) empfohlene Asaprol und haben mit dem refraktometrischen Nachweise der Wässerung der Milch gleichfalls die besten Erfahrungen gemacht. Das Verfahren hat vor dem Ackermann'schen den Vorzug der noch rascheren Herstellung des Serums, während andererseits die größere Verdünnung der Milch durch das Reagens als Nachteil anzusehen ist.

Wir haben die Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens in dem nach Ackermann hergestellten Milchserum jetzt in etwa 5000 Fällen der Praxis ausgeführt und können bestätigen, daß der erfahrene Sachverständige darin tatsächlich ein Mittel be-

[1]) Diese Zeitschrift 1907, **13**, 186.
[2]) Allgem. Chem.-Ztg. 1907, **7**, 525.
[3]) Diese Zeitschrift 1907, **13**, 369.
[4]) Zeitschr. analyt. Chem. 1898, **37**, 22.

sitzt, das auch geringe Wasserzusätze zur Milch mit Sicherheit zu erkennen gestattet. Voraussetzung dabei ist aber stets das Vorliegen einwandfreier Vergleichsproben, persönliche Erfahrung und Übung und genaues Einhalten der von Ackermann angegbenen Versuchsbedingungen, wenn es sich darum handelt, die Höhe des Wasserzusatzes ziffernmäßig festzustellen; jeder Beobachter sollte sich mit dem Verfahren erst längere Zeit völlig vertraut machen, ehe er seinen Befunden damit Bedeutung beimißt.

Bei Brechungen von 36,5 und darunter kann man die betreffende Milch ohne weiteres als gewässert bezeichnen.

Es sei hier darauf hingewiesen, daß ja auch jede andere Art der ziffernmäßigen Feststellung des Wasserzusatzes eine Vergleichsprobe fordert und fordern muß, da der Begriff Milch sich nicht in Normalwerten ausdrücken läßt.

Es ist darauf zu achten, daß die Cylinder zur Bereitung des Serums nach dem Abkühlen außen gut abgetrocknet werden; jede Röhre ist dann nach Verschluß des Kühlrohres mit dem Finger in schief abwärts geneigter Lage so lange zu drehen, bis alles an der Cylinder- und Kühlröhreninnenwand sitzende Kondenswasser mit dem Serum gleichmäßig gemischt ist. Nach dem Abgießen des Serums in die kleinen Bechergläschen des Temperierbades, das genau die Temperatur von 17,5° haben muß, ist vor dem Ablesen der Refraktometeranzeige mindestens 8 Minuten zu warten, um sicher zu sein, daß das Serum die richtige Temperatur besitzt. Von Wichtigkeit ist ferner, daß auch das Eintauchprisma selbst die Temperatur von 17,5 besitzt, da sonst eine scharfe Ablesung erschwert ist.

Das Serum ist praktisch eiweißfrei, enthält aber noch geringe Mengen stickstoffhaltiger Stoffe. Wir sind mit der näheren Untersuchung dieser Stoffe gegenwärtig noch beschäftigt. Eine Filtration des Serums ist niemals erforderlich. Ist es nach dem Abgießen vom Koagulum nicht klar genug, um genügend Licht zur Ablesung der Refraktometeranzeige durchzulassen, so ist dies ein Zeichen dafür, daß die Milch schon zu weit in der Säuerung vorgeschritten war und daß sie deshalb wegen bereits eingetretenen Laktoseverlustes überhaupt nicht mehr refraktometrisch untersucht werden kann und darf. Nach unserer Erfahrung ist dies dann der Fall, wenn die Milch zur Neutralisation gegen Phenolphthalein mehr als 9 ccm $^1/_4$ N.-Alkali auf 100 ccm verlangt.

Wir haben damit also gleichzeitig ein Mittel zur Erkennung der Frische der Milch. Andererseits verbietet sich deshalb leider die Anwendung des Refraktometers beim Nachweise der Wässerung von geronnener Milch, Buttermilch u. dergl. Man kann zwar das Serum auch in diesen Fällen durch Filtration klären, doch sind die damit erhaltenen Werte nicht verwendbar, da wegen der stattgehabten Zerstörung der Laktose das Brechungsvermögen eine nicht kontrollierbare Veränderung erlitten hat.

Entsprechend der stärkeren Lichtbrechung der Milchsäure gegenüber der Laktose steigt die Refraktometeranzeige beim Aufbewahren der Milch von Tag zu Tag, um dann beim Erreichen eines Säuremaximums stehen zu bleiben.

Für die Praxis ergibt sich daraus die Forderung, nur das Serum möglichst gleichalteriger, d. h. solcher Milchproben refraktometrisch zu vergleichen, das ohne Filtration klar abgießbar ist.

Eine Milch zeigte z. B. bei der Prüfung nach verschieden langer Aufbewahrung folgende Werte:

Bei der Einlieferung . .	6,5 Säuregrade	und 39,0 Brechung[1])
Nach 24 Stunden . . .	15 „	„ 39,1 „
„ 48 „ . . .	24 „	„ 39,9 „
„ 72 „ . . .	32 „	„ 40,45 „

Durch Formaldehydzusatz läßt sich diese Zunahme des Lichtbrechungsvermögens verhindern.

Vom Fettgehalte der Milch ist die Lichtbrechung des Serums dagegen ganz unabhängig, eine Tatsache, die dann oft von Wichtigkeit ist, wenn sich z. B. bei Gerichtsverhandlungen Anlaß zu Beanstandungen wegen angeblich fehlerhafter Probeentnahme infolge mangelhaften Umrührens u. dergl. ergibt.

In einem am Boden mit Tubus und Hahn versehenen Gefäße wurden 2 Liter Milch zum Aufrahmen ruhig stehen gelassen und darauf 1 Liter durch den Hahn am Boden abgelassen. Die Untersuchung ergab dann:

	Brechung	Fett
Ursprüngliche Milch	39,6; 39,6	4,1 %
Untere „	39,6; 39,6	3,5 „
Obere „	39,6; 39,6	9,5 „

Zwei Stallproben ergaben:

	Abendmilch	Frühmilch
Spezifisches Gewicht	1,0311	1,0309
Brechung	39,0	39,0
Fett	4,9 %	3,9 %
Trockenmasse	13,9 „	12,65 „
Fettfreie Trockenmasse	9,0 „	8,75 „

In einer großen Molkerei wurde dem 700 l fassenden Sammelbehälter nach etwa dreistündigem Stehen der eingelieferten Abendmilch durch einen am Boden befindlichen Hahn die Probe No. 591 ohne vorheriges Umrühren entnommen. Darauf wurde vom Molkereipersonal in üblicher Weise mit einer Holzkrücke umgerührt und darauf wieder dem Hahn am Boden die Probe No. 592 und durch Abschöpfen von oben die Probe No. 593 entnommen. Die Untersuchung der drei Proben ergab:

	Probe No. 591	No. 592	No. 593
Spezifisches Gewicht . . .	1,0339	1,0327	1,0325
Brechung	39,1	39,1	39,1
Fett	2,5 %	3,5 %	3,6 %
Trockenmasse	11,74 „	12,63 „	12,70 „
Fettfreie Trockenmasse . .	9,24 „	9,13 „	9,10 „

Also bei völlig gleichbleibender Brechung Änderung der fettfreien Trockenmasse.

Beim unter Aufsicht erfolgten gebrochenen Melken einer Kuh enthielt das erste Liter des Gemelkes 1,3, das letzte 7,4 % Fett; die Brechung aber betrug in beiden Fällen 39,1.

Auch der durch unvollständiges Ausmelken verursachte Unterschied im Fettgehalt übt keinen störenden Einfluß auf die Brechung aus. Bei einer Abendmilch- und Frühmilch-Stallprobe ergaben sich z. B. folgende Werte:

---

[1]) Unter „Brechung“ sind stets Skalenteile des Zeiß'schen Eintauchrefraktometers zu verstehen.

	Spez. Gewicht	Brechung	Fett	Trockenmasse	Fettfreie Trockenmasse
Frühmilch	1,0320	40,0	3,4 %	12,44 %	9,04 %
Abendmilch	1,0322	40,0	5,0 „	14,29 „	9,29 „

Wie nachträglich festgestellt werden konnte, war bei der Frühmilch tatsächlich nicht ausgemolken worden; trotz dem bedeutenden Unterschiede im Fettgehalt war aber die Brechung ganz gleich geblieben.

Auch durch Futterwechsel verursachte Unterschiede im Fettgehalt haben auf die Brechung nur geringen Einfluß. Bei der Milch aus einem Stall mit 19 Kühen (Landschlag), die bisher einen Fettgehalt von 3,5—3,7 % besaß, war dieser zu Beginn des Winters bis auf 2,6 % gesunken. Die Stallprobe beseitigte den Verdacht der Entrahmung und ergab als Ursache, daß die Kühe seit kurzem als Hauptfutter Weißkraut erhalten hatten. Die Brechung war dabei stets die gleiche von 39—40 geblieben. Auch in anderen Fällen plötzlichen Futterwechsels, wie z. B. beim Übergang von Trebern- zur Rübenfütterung und beim Verfüttern von sogenanntem Kornbruch, d. h. dem aus dem Getreide beseitigten Unkrautsamen u. s. w., wobei immer starker Abfall im Fettgehalt auftrat, blieb die Brechung auf ihrer ursprünglichen Höhe, oder wurde, wie in letzterem Falle sogar erhöht. Ebenso unterscheidet sich die Milch von Kälberkühen in der Brechung nicht von anderer Milch, wie überhaupt die Laktation gleichfalls nicht von wesentlichem Einfluß darauf ist.

Bei der normalen Milch von Kühen unserer hier hauptsächlich in Betracht kommenden Höhenschläge liegt das Lichtbrechungsvermögen des nach Ackermann hergestellten unfiltrierten Serums im allgemeinen zwischen 38 und 40 Skalenteilen des Zeiß'schen Eintauchrefraktometers. Überschreitung dieser Grenze bis 41 kommt bei sehr gehaltreicher Milch zuweilen vor; die Brechung 41,5 wurde bis jetzt nur einmal beobachtet. Ebenso kommt hie und da, wenn auch seltener, eine Unterschreitung bis 37,3 vor. Die niedrigste bis jetzt bei einer Stallprobe gefundene Zahl war 36,8, doch wurde dabei festgestellt, daß die betreffende Kuh erst seit kurzem von der Maul- und Klauenseuche genesen war und noch Erscheinungen davon erkennen ließ.

Den Einfluß von Krankheiten der Kühe auf das Brechungsvermögen der Milch haben wir bisher nicht näher verfolgt; im allgemeinen kann man aber wohl annehmen, daß mit Fiebererscheinungen verbundene Erkrankungen die Brechung herabsetzen. Bei zahlreichen Milchproben von euterkranken Kühen, die wir der Freundlichkeit des städtischen Tierarztes, Herrn Dr. W. Ernst verdanken, war dagegen eine Erniedrigung der Brechung nicht zu bemerken.

Die Milch von Kühen der Niederungsrassen scheint eine etwas geringere Brechung zu besitzen; wir fanden bei Holländern und Anglern gelegentlich Werte von 37,8 und 37,5.

Wir möchten nun nicht unterlassen ausdrücklich zu betonen, daß wir es zwar für erforderlich halten, daß dem Sachverständigen die allgemeinen Schwankungszahlen im Brechungsvermögen der Milch seines Wirkungskreises möglichst genau bekannt sein müssen, daß wir aber von der Aufstellung von Grenzzahlen unter allen Umständen absehen. Feststehende Grenzzahlen für irgend einen Bestandteil der Milch gibt es ebensowenig oder vielleicht noch viel weniger als bei anderen Erzeugnissen der Natur. Wir halten daher, nebenbeibemerkt, z. B. auch die Forderung eines bestimmten Fettgehaltes für unhaltbar.

Man kann niemals von einer „Normalmilch“, wohl aber vielleicht von einer auf Grund langjähriger Erfahrung für ein bestimmtes Gebiet angenommenen „Durchschnittsmilch“ sprechen. In diesem Sinne hat dann ja wohl auch die Aufstellung gewisser Erfahrungsgrenzen ihre Berechtigung.

Der Sachverständige soll vielmehr in jeder Milchprobe ein Individuum sehen und zwar gewissermassen ein lebendes, das er von Fall zu Fall auf Grund seiner Erfahrung, im Zusammenhalt mit möglichst ähnlichen (Vergleichs-) Proben und unter Berücksichtigung der polizeilichen Erhebungen zu beurteilen hat.

Der Hauptwert des Lichtbrechungsvermögens liegt weniger in den absoluten Zahlenwerten an sich, als vielmehr darin, daß es in bestimmten, verhältnismäßig großen Zeitabschnitten von allen Beurteilungszahlen den geringsten Schwankungen unterworfen ist, und zwar unabhängig vom Fettgehalt und bis zu einem gewissen Grade auch unabhängig vom Gehalte der Milch an fettfreier Trockenmasse.

Daß das Lichtbrechungsvermögen des Serums mit der fettfreien Trockenmasse der Milch nicht parallel läuft, hatte schon Leach beobachtet und wir konnten diese Tatsache bisher an vielen Hunderten von Beispielen bestätigen.

Aus einem Stall mit vier Kühen war z. B. die Probe Nr. 1563 als der Wässerung verdächtig polizeilich eingeliefert worden; die Untersuchung der Milch an vier aufeinanderfolgenden Tagen ergab folgendes Bild:

No.	Tag 1908	Spezifisches Gewicht	Brechung	Fett %	Trockenmasse %	Fettfreie Trockenmasse %	Bemerkungen
1563	27. III.	1,0294	37,7	3,5	11,82	8,32	Abendmilch [1])
1564	„	1,0300	37,0	3,3	11,73	8,43	„ [1])
1582	28. III.	1,0250	34,3	2,9	9,98	7,08	Frühmilch [1])
1583	„	1,0300	37,0	3,6	12,08	8,48	„ [1])
1584	„	1,0288	37,0	3,8	12,02	8,22	Abendmilch [1])
1585	„	1,0317	39,0	4,4	13,44	9,04	„
1602	29. III.	1,0325	39,0	4,0	13,17	9,17	Frühmilch
1603	„	1,0302	37,55	3,1	11,53	8,43	Abendmilch [1])
1604	„	1,0330	39,0	3,6	12,82	9,22	„
1606	30. III.	1,0330	39,0	3,9	13,17	9,27	Frühmilch
1607	„	1,0317	39,0	3,5	12,38	8,88	„
1608	„	1,0322	39,0	3,8	12,86	9,06	Abendmilch
1609	„	1,0305	39,0	3,4	11,97	8,57	„

Die Proben 1563, 1564, 1582, 1583, 1584 und 1603 wurden als gewässert beanstandet; sie heben sich im Lichtbrechungsvermögen deutlich von den anderen Proben ab, während dies bei der fettfreien Trockenmasse, die beträchtliche Schwankungen aufweist, nicht in demselben Maße der Fall ist. Derartige Serien kommen uns oft vor. Der Untersuchungsbefund wurde durch Geständnis in der Verhandlung u. s. w. meist quantitativ bestätigt.

Dazu kommen noch die oft nicht unbeträchtlichen Abweichungen im Trockensubstanzgehalt, je nachdem dieser durch Abdampfen einer größeren oder kleineren

[1]) Enthielten Nitrate.

Menge Milch mit oder ohne Aufsaugungsmittel bestimmt oder nach den verschiedenen Formeln berechnet oder aus Tabellen oder Rechenscheiben u. s. w. abgelesen wird.

Man wird also der Ableitung einer Wässerung aus dem Lichtbrechungsvermögen unbedingt den Vorzug geben müssen vor derjenigen aus dem Nichtfett. Selbstverständlich und unter allen Umständen ist der übrige Untersuchungsbefund entsprechend zu berücksichtigen.

Wir benutzen zur Berechnung der Höhe des Wasserzusatzes Tabellen, von denen die nachstehende, für eine Brechung von 39 als Norm aufgestellte, als Beispiel diene.

Skalenteile bei 39 als Norm	Wasserzusatz etwa %	Skalenteile bei 39 als Norm	Wasserzusatz etwa %	Skalenteile bei 39 als Norm	Wasserzusatz etwa %	Skalenteile bei 39 als Norm	Wasserzusatz etwa %	Skalenteile bei 39 als Norm	Wasserzusatz etwa %	Skalenteile bei 39 als Norm	Wasserzusatz etwa %	Skalenteile bei 39 als Norm	Wasserzusatz etwa %	Skalenteile bei 39 als Norm	Wasserzusatz etwa %
38		37		36		35	19	34	25	33	32	32	40	31	49
37,9	4	36,9	9	35,9	14	34,9		33,9	26	32,9	33	31,9	41	30,9	50
37,8		36,8		35,8		34,8	20	33,8		32,8		31,8	42		
37,7	5	36,7	10	35,7	15	34,7		33,7	27	32,7	34	31,7			
37,6		36,6		35,6		34,6	21	33,6	28	32,6	35	31,6	43		
37,5	6	36,5	11	35,5	16	34,5		33,5		32,5	36	31,5	44		
37,4		36,4		35,4		34,4	22	33,4	29	32,4	37	31,4	45		
37,3	7	36,3	12	35,3	17	34,3	23	33,3	30	32,3		31,3	46		
37,2		36,2		35,2		34,2	24	33,2	31	32,2	38	31,2	47		
37,1	8	36,1	13	35,1	18	34,1		33,1		32,1	39	31,1	48		

Das heißt also: Hat die Vergleichsprobe eine Brechung von 39 Skalenteilen ergeben, so beträgt der Wasserzusatz der von den gleichen Tieren stammenden verdächtigen Probe bei einer Brechung von z. B. 37,7 Skalenteilen 5%, bei einer solchen von 36,7 = 10% u. s. w. Bei Vergleichsproben mit niederer oder höherer Brechung sind dann die entsprechenden Werte durch Interpolation zu berechnen.

Bei uns sind Verfälschungen der Milch durch Wasserzusatz ungleich viel häufiger als solche durch Entrahmung, und zwar sind es meist verhältnismäßig geringe Wässerungen von etwa 4—8%, während grobe Fälschungen viel seltener vorkommen. Ähnliche Beobachtungen sind auch anderwärts schon gemacht worden; so berichtet z. B. Teichert[1]), daß im Jahre 1906 von 219 wegen Wässerung beanstandeten Proben 91 und im Jahre 1907 von 215 Proben 94 Wasserzusätze von 4—10% aufwiesen. Viele dieser niedriggradig gewässerten Proben zeichnen sich durch einen über dem Durchschnitt von etwa 3,7% liegenden Fettgehalt aus. Gewässerte Proben mit 4 und 5% Fett sind gar keine Seltenheit. Für den, der die Verhältnisse in den kleinbäuerlichen Milchwirtschaften kennt, hat dies nichts Auffallendes.

Es wird nämlich vielfach nach dem Grundsatze „die Obere verträgts" gehandelt, d. h. den oberen Teilen der etwas aufgerahmten Milch wird die beim Ausspülen der Melkgefäße u. s. w. mit kleinen Wassermengen erhaltene schaumige Flüssigkeit, das sog. Schwankwasser zugesetzt, ein Brauch, der oft auf Überliefe-

[1]) Jahresbericht der milchwirtschaftlichen Untersuchungsanstalt im Allgäu zu Memmingen 1907, 7.

rung von langen Jahren her beruht und an dessen Berechtigung die Leute oft nicht zweifeln. Auch zum Zusatz des zum Abwaschen und Befeuchten der Euter beim Melken benutzten Wassers zur Milch halten sich manche für durchaus berechtigt und auch das „Weihwasser", das angeblich gegen das Gerinnen der Milch, andererseits aber auch gegen das Erwischtwerden bei der Kontrolle wirksam sein soll, spielt hier und da eine Rolle. Die Münchener ortspolizeilichen Vorschriften vom 5. Oktober 1906, betr. den Verkehr mit Nahrungs- und Genußmitteln, sind natürlich anderer Ansicht und erklären im § 48, daß unter der Bezeichnung Milch oder Vollmilch nur das durchmischte volle Gemelke von einer oder mehreren Kühen in den Verkehr gebracht werden darf.

Wir lassen Beanstandung in der Regel erst bei sicher nachgewiesenen Wasserzusätzen von 5 %, in gewissen Fällen, bei Serien auch schon von 4 % an eintreten, und dieser Nachweis läßt sich auf Grund der Lichtbrechung im Rahmen des übrigen Untersuchungsbildes stets mit voller Sicherheit erbringen.

Ein Hauptwert der Refraktometrie vor allen anderen Verfahren besteht darin, daß jede nachträgliche Veränderung, wie namentlich die Säuerung der Milch, abgesehen natürlich von Wasserzusatz, stets nur Werte gibt, die zugunsten des Angeschuldigten sprechen.

Wir empfehlen daher die Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens angelegentlichst allen Fachgenossen zur allgemeinen Einführung in die Praxis, da wir darin ein Mittel zur Ableitung eines Wasserzusatzes zur Milch, sowie zur Erkenntnis ihrer Frische besitzen, das die bisher hierzu meist angewandten Verfahren nicht nur ersetzt, sondern sie in vielfacher Hinsicht übertrifft.

Milch und Molkereinebenerzeugnisse.

Fortsetzung der Diskussion.

Dr. Henkel kann dem vom Vortragenden vorgeschlagenen Leitsatze zustimmen; er empfiehlt den Zusatz, das Serum stets nach Ackermann herzustellen. Er habe bei Mischmilch beträchtliche Schwankungen in der Brechung beobachtet; das Verfahren sei weiter zu prüfen. Wasserzusätze zur Milch unter 10 % seien nicht zu beanstanden. (Allseitiger Widerspruch.)

Dr. Behre schlägt vor, die Ausführung des Verfahrens zur Bestimmung der Lichtbrechung auch unter die allgemeinen Untersuchungsmethoden aufzunehmen.

Dr. Baier empfiehlt den Leitsatz Mai zur Annahme. Er sei auf Grund jahrelanger Erfahrungen zu der Überzeugung gelangt, daß man das Milchserum mit dem Refraktometer höchst einfach und sicher untersuchen kann. Für die Benutzung des Zeiß'schen Refraktometers sei besonders das Asaprol-Serum geeignet, womit in wenigen Minuten ohne Erwärmen, Filtrieren u. s. w. zuverlässige Ergebnisse zu erzielen seien. Mit dem Eintauchrefraktometer habe er keine Versuche angestellt. Die Vorbereitung des Serums nach Ackermann sei zweifellos umständlicher; er müsse daher dem Vorschlage Henkel, nur das Verfahren von Ackermann aufzunehmen, widersprechen.

Dr. Reese hat mit der Refraktometrie ebenfalls außerordentlich gute Erfolge erzielt. Es solle kein bestimmtes Verfahren zur Herstellung des Serums angegeben werden.

Dr. Weigmann hat mit dem Ackermann'schen Verfahren ebenfalls gute Erfahrungen gemacht und stimmt dem Leitsatze Mai zu. Er beantragt als Verfahren zur Herstellung des Serums das nach Ackermann aufzunehmen. (Angenommen.)

Der Vorsitzende bittet über den Leitsatz Mai abzustimmen. (Einstimmig angenommen.)

Dr. Sendtner erklärt es für unvorsichtig, zu sagen, daß Wasserzusätze unter 10 % nicht zu beanstanden seien.

Dr. Günther glaubt, daß dies selbstverständlich nur beim Fehlen einer Stallprobe vielleicht gelten könne.

Dr. Sendtner beantragt zu S. 73 Absatz 3 den ganzen Passus auf S. 67 der „Vereinbarungen“: „Da geringe Fälschungen dem Fälscher nicht den beabsichtigten Gewinn . . . . als in der bei der Stallprobe entnommenen Milch“ zu streichen. Er habe nur Anlaß gegeben und gebe noch Anlaß, die Fälscher darauf aufmerksam zu machen, wie weit sie gehen können, ohne von der Kontrolle belästigt zu werden.

Der Referent stimmt zu, daß der Satz ausfällt. (Angenommen.)

Dr. Behre macht darauf aufmerksam, daß die Feststellung der Säuerung durch Titration und Zusatz von Alkohol zu verschiedenen Befunden führe.

Dr. Henkel schlägt vor, gleiche Raumteile Milch und 68—70%-igen Alkohol zu verwenden. Nach diesem Verfahren und der Titration seien die Ergebnisse etwa gleich.

Dr. Große-Bohle widerspricht dem.

Dr. Eichloff weist darauf hin, daß die Definition für den Begriff pasteurisierte Milch nicht zutreffend sei.

Dr. Neufeld schlägt vor, statt 100° zu setzen Siedetemperatur.

Dr. W. Fresenius empfiehlt, von der Aufnahme des für S. 73 Zeile 21 von oben vorgeschlagenen Zusatzes betreffend die Definition von Pasteurisieren und Sterilisieren ganz abzusehen.

Dr. Popp schlägt vor, zu sagen: Pasteurisierte Milch muß in geeigneten Apparaten mindestens 2 Minuten lang auf 60—100° erhitzt worden sein.

Dr. Buttenberg beantragt, es sei davon abzusehen, bereits im Abschnitte „Milch“ eine Begriffserklärung für pasteurisierte und sterilisierte Milch zu bringen, sondern beide Milcharten bei der Neubearbeitung des Abschnittes „Milchkonserven“ zu behandeln. (Angenommen.)

Dr. Bouhon schlägt vor, zu unterscheiden zwischen gewöhnlichem Rahm mit mindestens 10% Fett und Schlagrahm mit mindestens 25% Fett.

Dr. Grünhut empfiehlt, daß Buttermilch, die als Säuglingsmilch in den Handel gebracht wird, keinen Wasserzusatz erfahren darf.

Dr. Heckmann beantragt die alte Fassung beizubehalten, daß also bei Buttermilch der Wasserzsatz zu kennzeichnen sei. Wenn jeder Produzent den Wasserzusatz anzugeben habe, kann der Einzelne durch die Kennzeichnung nicht geschädigt werden.

Dr. W. Fresenius ist gleichfalls für Beibehaltung der alten Fassung; Kennzeichnung eines Wasserzusatzes müsse gefordert werden.

Dr. Köster führt aus, daß als Buttermilch zur Säuglingsernährung nur ungewässerte Buttermilch verabfolgt werden dürfe, da diese je nach dem Alter des Säuglings auf Anordnung des Arztes mit einem bestimmten Prozentsatz Wasser verdünnt werden müsse, der Arzt aber nur unter der Voraussetzung, daß ungewässerte Buttermilch vorliege, diesbezügliche bestimmte Anweisungen geben könne. Da ein von Molkereien und dergl. gekennzeichneter Wasserzusatz wohl selten auf Genauigkeit Anspruch habe und auch das zur Verwendung kommende Wasser hinsichtlich seiner hygienischen Brauchbarkeit nicht immer kontrollierbar sei, so dürfe sogen. Kinderbuttermilch keinen Wasserzusatz erhalten.

Dr. Reinsch bittet die Vorschläge des Deutschen Milchwirtschaftlichen Vereins abzulehnen. Es sei als feststehend anzusehen, daß es technisch sehr wohl möglich ist, Butter herzustellen, ohne daß die Buttermilch einen Zusatz von Wasser zu erhalten braucht. Demzufolge sei als das normale Produkt die ohne Wasserzusatz gewonnene Buttermilch zu verstehen. Den Bestimmungen des Nahrungsmittelgesetzes folgend sei logischerweise zu verlangen, daß, wenn es auch in manchen Gegenden üblich sei, dem Butterungsgut bei der Buttergewinnung Wasser zuzusetzen, dieser Zusatz in irgend einer Weise kenntlich gemacht werde. Würde der Vorschlag des Deutschen Milchwirtschaftlichen Vereines angenommen, so wäre das normale Produkt die mit 25% Wasser versetzte Buttermilch, und der Erzeuger einer reinen Buttermilch wäre im eigenen Interesse gezwungen, seine Buttermilch unter einer besonderen Bezeichnung, wie garantiert rein oder ungewässert, in den Handel zu bringen. Dies würde aber eine Gepflogenheit sein, die wir sonst vom nahrungsmittelchemischen Standpunkte aus nicht billigen können.

Dr. Eichloff führt aus, daß Buttermilch, wie sie heute als Abfallprodukt bei der Butterbereitung gewonnen werde, nicht das sei, was übrig bleibe, wenn aus dem Butterungsgute durch den Butterungsprozeß die Butter herausgeholt sei, sondern sie sei ein Erzeugnis, das aus diesem Rest und einer gewissen Menge Wasser, die bei der Butterung zur Erzielung bester Ausbeute und bester Qualität dem Butterungsgut zugesetzt werden müsse. Butterungen ohne Verwendung von Wasser seien Ausnahmen und das dabei erhaltene Nebenprodukt sei nicht das, was man im Publikum unter „Buttermilch“ verstehe. Würde das, was man bisher als Buttermilch bezeichnet habe, mit einem Namen bezeichnet werden müssen, wodurch der Wasserzusatz gekennzeichnet werde, so würden die meisten Molkereien davon absehen, ein derartiges Produkt, das sie unter dem altbewährten Namen Buttermilch nicht mehr verkaufen dürfen, überhaupt in den Handel zu bringen. Solle ein Unterschied gemacht werden zwischen Buttermilch, gewonnen ohne Wasserzusatz und solcher mit Wasserzusatz, so möge für letztere die alte Bezeichnung „Buttermilch“ beibehalten und für die andere eine neue Bezeichnung geschaffen werden. Ge-

schehe das Umgekehrte, so werde ein von vielen geschätztes Nahrungsmittel in den Augen des Puklikums herabgesetzt und die Verbraucher würden den Eindruck bekommen, als ob die Molkereien auf einmal ein minderwertigeres Erzeugnis lieferten. Das liege aber wohl nicht im Sinne der Forderungen der Nahrungsmittelchemiker.

Der Vorsitzende bittet es beim vorjährigen Beschluß zu belassen.

Dr. Henkel schlägt vor, hinter „Es ist aus technischen Gründen . . . . zuzusetzen" folgenden Satz einzufügen: „Wenn dieser technisch notwendige und mitunter unvermeidliche Wasserzusatz 25% nicht übersteigt, ist er nicht als Fälschung zu bezeichnen, wenn vorauszusetzen ist, daß die Käufer von diesem (bei der Butterbereitung vielfach üblichen) Zusatze Kenntnis haben.

Der Referent ist hiermit einverstanden und beantragt die folgende Fassung: „Buttermilch ist das Nebenerzeugnis der Butterbereitung, das vielfach als menschliches Nahrungs- oder als Genußmittel dient. Aus technischen Gründen ist es vielfach üblich, dem Butterungsgute bei der Buttergewinnung Wasser zuzusetzen. Wenn dieser technisch notwendige, mitunter unvermeidliche Wasserzusatz 25% nicht übersteigt, ist er nicht als Fälschung zu bezeichnen, wenn vorauszusetzen ist, daß die Käufer von diesem Zusatze Kenntnis haben. Die angewandte Wassermenge ist nach dem spezifischen Gewichte des Serums zu berechnen, als dessen untere Grenze bei frischer Buttermilch im allgemeinen 1,0260 angesehen werden kann."

Dr. Grünhut weist darauf hin, daß der Vorschlag von Weigmann unter der Voraussetzung angenommen werden könne, daß man den Begriff „Verkaufstelle", an der eine allgemeine Kennzeichnung des Wasserzusatzes zur Buttermilch deutlich angebracht sein müsse, auf die umherfahrenden Milchwagen und sonstigen ambulanten Verkaufsstellen ausdehne.

Prof. Rupp unterstützt den Vorschlag Weigmann's, der darauf angenommen wird.

Es folgt die zweite Beratung des Abschnittes:

Honig

(vergl. diese Zeitschrift 1907, **14**, 17—26),

wozu folgende neue Vorschläge vorliegen:

I. Abänderungsanträge des Referenten Prof. Dr. E. von Raumer-Erlangen.

Zu S. 17. 1. Begriffserklärung. Honig ist der durch die Arbeitsbienen von den verschiedensten Teilen der lebenden Pflanzen aufgesaugte, in der Honigblase der Biene verdichtete und fermentierte Saft, welcher in die Waben (Wachszellen) zum Zwecke der Ernährung der jungen Brut, sowie als Wintervorrat abgeschieden wird.

Zu S. 19. Untersuchung:

I. Chemisch-physikalische Untersuchung. Die Unterabteilungen unter 8 sind nicht mit arabischen Ziffern, sondern mit a, b, c u. s. w. zu bezeichnen, damit bei Zitaten eine Verwechslung mit den Hauptabteilungen vermieden wird.

Nach 10, zwischen „Bestimmung der freien Säure" und 11 „Herstellung einer einheitlichen Lösung" ist ein Abschnitt „Qualitative Proben" einzusetzen.

Referent schlägt vor, die Ley'sche Reaktion, sowie die Marpmann'sche in folgender Fassung in diese Rubrik aufzunehmen:

Die Ley'sche Silberreaktion (Pharm. Ztg. 1903, **48**, 603) gibt unter Umständen ergänzende Anhaltspunkte zur Charakteristik und Beurteilung eines Honigs.

Die Marpmann'sche Reaktion, Blaufärbung nicht erhitzter Honige auf Zusatz von Paraphenylendiamin und Wasserstoffsuperoxyd, läßt einen Schluß zu, ob Schleuderhonige, die ohne Erwärmung gewonnen wurden, vorliegen.

Zu S. 22. Beurteilung:

Zwischen 3 und 4 ist einzusetzen:

„Sind durch die Untersuchungsergebnisse Anhaltspunkte dafür gegeben, daß ein Invertzuckerhonig vorliegt (geringe Asche, wenig Nichtzucker u. s. w.), so kann

durch die Berechnung des spezifischen Drehungsvermögens des Gesamtzuckers ein weiterer Beweis für diesen Verdacht erbracht werden."

II. Abänderungsantrag von Prof. Dr. Farnsteiner-Hamburg.

S. 18 ist unter 2. „Bestandteile des Honigs" (Absatz 5) zu setzen:

„Über die Natur der in dem Honig vorkommenden organischen Säuren liegen zurzeit noch keine gründlichen Untersuchungen vor. Wahrscheinlich enthält der Honig Spuren von Ameisensäure."

Ferner im Absatz 7 statt „Ameisensäure 0,1—0,2%" zu setzen: „Organische Säuren 0,1—0,2%", und schließlich

S. 22 unter 10. „Bestimmung der freien Säure", auszudrücken, daß dieser Wert in ccm Normal-Alkali für 100 g Honig anzugeben ist und zu sagen:

„Da die freie Säure des Honigs im wesentlichen nicht flüchtig ist, empfiehlt es sich, lediglich zur Erleichterung der Vorstellung über die Menge der freien Säure, diese vorläufig, außerdem als Äpfelsäure auszudrücken, deren Vorkommen im Honig nicht unwahrscheinlich ist."

III. Abänderungsanträge des Imker-Vereins für den Bezirk Freiburg i. B.

Zu S. 17. 1. Begriffserklärung.

Honig im verkehrstechnischen Sinne ist der Saft, welchen die Arbeitsbienen aus den verschiedensten lebenden Pflanzen aufgesaugt, in ihrem Honigmagen verarbeitet und in den Waben (Wachszellen) abgeschieden haben.

Insoweit in diesem Abschnitt von „Honig" die Rede ist, ist darunter „Honig in verkehrstechnischem Sinne" zu verstehen.

Honig, an sich von den Bienen zum Zwecke der Ernährung des Bienenvolkes erzeugt, findet auch Verwendung als Nahrungs- und Genußmittel und als Heilmittel für Menschen.

Seine Gewinnung zu solchem Behufe erfolgt bei den derzeitigen Betriebsweisen auf verschiedene Arten. Man hat darnach zu unterscheiden:

a) „Scheibenhonig", auch Wabenhonig genannt, gedeckelter Honig, in unbebrüteten, durchaus natürlichen Waben (sogen. Jungfernwaben) dem Verbraucher zugänglich gemacht; diesem selbst ist die Trennung vom Wachse überlassen.

b) „Leckhonig", aus den Waben von selbst ohne Wirkung mechanischer Hilfsmittel ausgetropft, hat durch die Art der Trennung vom Wachse die geringstmögliche Veränderung erlitten.

c) „Schleuderhonig", durch Zentrifugieren der Waben (auf kaltem Wege) vom Wachse getrennt, ist gewöhnlich mit kleinen Wachsteilchen und etwas Pollenkörnern durchsetzt, hat im übrigen an der natürlichen Beschaffenheit nichts eingebüßt.

Schleuderhonig setzt den gewöhnlichen Wabenbau voraus. Doch gibt es Honige, die sich zufolge ihrer Zähigkeit ohne Erwärmung überhaupt nicht schleudern lassen (Heidehonig) und die daher im Handel als Schleuderhonig wenig in Betracht kommen.

d) „Ausgepreßter Honig", durch mechanisches Pressen der Waben auf kaltem Wege gewonnen.

e) „Seimhonig", durch Erwärmen und nachfolgendes Auspressen der Waben erhalten.

f) „Schmelzhonig", durch Schmelzen der Waben gewonnen, kommt im Handel nur noch selten vor.

Ausgepreßter Honig, Seim- und Schmelzhonig haben durch die Gewinnung mehr oder weniger eine chemische Veränderung erfahren; aus Anlaß der Erwärmung der gefüllten Waben haben sich Öle und Aroma teilweise verflüchtigt,

und durch das Pressen oder Schmelzen hat sich der Honig mit fremden Bestandteilen, Wachs, Pollen, Nymphenhäutchen, manchmal auch Brut, innig vermengt und ist davon nicht mehr völlig zu trennen.

Sonach ist die Art der Gewinnung von erheblichem Einfluß auf die Beschaffenheit des Honigs und es sind die Bezeichnungen: Scheibenhonig, Leckhonig, Schleuderhonig u. s. w. nicht bloß Bezeichnungen für die Gewinnungsweise, sondern auch Qualitäts- oder Wertbezeichnungen für das betr. Erzeugnis.

Im Verkehr mit Honig in bezug auf Beschaffenheit gelten die unter a) b) c) bezeichneten Sorten als Edelhonige, die Honige d) e) f) als mindergute Ware. Schleuderhonig gilt als Durchschnittsware mittlerer Art und Güte.

Zuweilen ist eine nachträgliche Erwärmung der vom Wachse getrennten, kandierten Honige zum Zwecke der Verflüssigung derselben notwendig. Über 50° C erhitzte Honige verlieren an den ihre Güte bestimmenden wesentlichen Eigenschaften.

Unter Backhonig versteht man eine Ware, die, weil aus irgend einem Grunde minderwertig, wohl zum Backen, nicht aber zu anderen Speisezwecken verwendet werden kann.

Frisch vom Wachse getrennt ist der Honig klar und dickflüssig, trübt sich allmählich und erstarrt je nach seiner Zusammensetzung früher oder später durch Auskrystallisieren von Glykose zu einer mehr oder weniger krystallinischen Masse.

Die Beschaffenheit des Honigs — Zusammensetzung, Geruch, Geschmack und Farbe — ist neben der Gewinnungsart von seiner pflanzlichen Abstammung und der Bodenbeschaffenheit der Erzeugungsgegend abhängig. Man unterscheidet diesbezüglich: Blüten-, Blatt- und Nadel-Honige, helle und dunkle Honige.

Die in Deutschland in den Verkehr kommenden Auslandshonige, insbesondere die überseeischen, sind in der Regel Ausspreßhonige, Seim- oder Schmelzhonige, und unrein, haben oft eine schmutziggelbe bis braune Farbe, sowie meistens einen schwachen, weniger angenehmen Geruch und Geschmack, sind also im Durchschnitt gegenüber den in Deutschland gezogenen Durchschnittshonigen minderwertig.

In neuerer Zeit kommen auch gereinigte, bessere überseeische Honige in den Handel.

Zu S. 18. 2. Bestandteile des Honigs.

Dem Absatz 3 ist anzufügen:

Der Abkunft nach unterscheidet man z. B. Linden-, Akazien-, Esparsette-, Lewat- oder Raps-, Wiesen-, Heide-, Coniferen-Honig. Coniferenhonig ist dunkler, weniger süß, hat bisweilen einen gewürzhaften, eigenartigen Geruch und Geschmack; er erstarrt schwieriger wegen seines größeren Gehaltes an Dextrin.

3. Sachliche Nachmachungen von Honig.

(1) Nach dem derzeitigen Stande der chemischen Wissenschaft läßt sich Honig künstlich nicht wesensgleich nachmachen. Den neuerdings „Honigersatzmittel" benannten honigartigen Zubereitungen aus Zuckerstoffen fehlen, auch wenn sie hochgradige Beimengungen von Honig enthalten, immer wesentliche Eigenschaften des Honigs, insbesondere der Vollbesitz von den Bienen entstammenden Enzymen (Schutzstoffen) und Aroma.

(2) Zellen-Abscheidungen der Bienen, die bewirkt werden durch das Füttern der letzteren mit irgend einer Art von Zucker oder anderen Stoffen als reinem Honig, sei es durch Einbringen dieser Stoffe in den Bienenstock, sei es durch Aufstellung der Stoffe außerhalb des Bienenstockes, sei es durch Heranbringen des letzteren an die Naschgelegenheit, sind im verkehrstechnischen Sinne honigartige Zubereitungen eines Nahrungsmittels, dem wesentliche Eigenschaften des Honigs fehlen, insbesondere die Herkunft von den verschiedensten lebenden Pflanzen, der Besitz oder doch Vollbesitz an spezifischen — den Bienen entstammenden — Enzymen und an spezifischem Aroma.

4. Sachliche Fälschungen von Honig im Sinne des Nahrungsmittel-Gesetzes.

Solche sind gegeben:

a) durch Zusätze von Wasser, Melassesirup, Saccharose, Invertzuckersirup, Stärkesirup, Stärkezucker, von Farb- und Aromastoffen, von honigartigen Zubereitungen,
b) durch Entziehen von Stoffen — auch Farbstoffen,
c) durch Vermischung von Edelhonigen mit minderwertigen Sorten.

5. Verdorbene Honige.

Es kommen in Betracht Honige:

a) die in Gärung übergegangen, sauer geworden sind,
b) die Schimmelbildung aufweisen,
c) die längere Zeit mit toten Bienen oder Teilen oder Ausflüssen von solchen, oder die mit ekelhaften Fremdkörpern — z. B. Urin von Mäusen, in Fäulnis übergegangener Brut u. s. w. — vermengt sind oder waren, auch wenn Klärversuche vorgenommen worden sind.

Ob eine wirkliche Verdorbenheit vorliegt, ist nach Lage der Sache im Einzelfall zu beurteilen.

Zu S. 22. Beurteilung.

Wabenhonig, der in bebrüteten, d. h. tierische Bestandteile enthaltenden, oder aus künstlichem Wachs hergestellten Waben in den Verkehr gebracht wird, ist kein Scheibenhonig.

Mischungen von Leck- und Schleuderhonigen mit ausgepreßtem Honig, Seim- oder Schmelzhonig haben nicht die Eigenschaften der Edelhonige.

Über 50° C erhitzte Honige haben an den ihre Güte bestimmenden wesentlichen Eigenschaften verloren.

Statt Kunsthonigen ist jeweils zu setzen: Kunsterzeugnissen.

Zu S. 23. Für die Ziffer 8 wird folgende Fassung vorgeschlagen:

8. Nach in der Schweiz gemachten Erfahrungen ist die Zungenprobe, zu der zweckmäßig erfahrene Imker zugezogen werden, von nicht zu unterschätzender Bedeutung, wenn auf Geruch und Geschmack die Beurteilung gesichert werden soll.

9. Zellen-Abscheidungen der Bienen, die durch Fütterung der letzteren mit Zucker veranlaßt wurden, sind erheblich minderwertig gegenüber jenen, die auf naturgemäße Weise erfolgt sind.

10. Die Belegung von honigartigen Zubereitungen mit irgend einem auf Honig hinweisenden Namen (auch Kunsthonig, Zuckerhonig) ist geeignet, über die Beschaffenheit der Ware im Handelsverkehr zu täuschen und den Anschein eines besonders günstigen Angebots hervorzurufen.

Die Bekämpfung solcher Bezeichnungen ist im öffentlichen Interesse geboten.

Begründung.

Zu S. 17. 1. Begriffserklärung.

Die Begriffsbestimmung beschränkt sich auf Honig „im verkehrstechnischen Sinne".

Es scheint uns, daß die Kenntnis der verschiedenen Sorten von Honig, ihrer Eigenschaften und Bewertung heute dem chemischen Sachverständigen durchaus unentbehrlich, die Ergänzung der „Vereinbarungen" in dieser Hinsicht daher unerläßlich sei.

Mit Rücksicht hierauf und um die Übersicht zu erhalten, waren einige kleine Verschiebungen vorzunehmen.

Zu 3: Sachliche Nachmachungen von Honig.

Wenn auch das Reichsgericht in den letzten Wochen festgestellt hat, daß unter „Honig" schlechthin auch die durch Fütterung von Zuckerwasser veranlaßten

Abscheidungen der Bienen zu verstehen seien, so ist damit wohl entschieden in naturwissenschaftlichem Sinne. Ob zu Recht oder Unrecht, ist hier nicht zu erörtern. Denn maßgeblich ist hier die Auffassung des Durchschnittspublikums. Dieses aber — vertragsschließende Teile aus Imkerschaft, Handelsstand und Verbrauchern — versteht unter „Honig im verkehrstechnischen Sinne" durchweg nur das, was die Bienen „von den lebenden Pflanzen" gesammelt, im Bienenkörper verarbeitet und in den Waben abgeschieden haben.

Ein Gerichtsurteil, das einer solchen Auffassung und damit dem Grundsatz von Treu und Glauben in dieser Richtung die Berechtigung versagt hätte, ist uns nicht bekannt.

Dies hier ausdrücklich festzustellen, erscheint uns geradezu geboten, um schädigenden Verwirrungen in allen Kreisen vorzubeugen.

Zu S. 22. Beurteilung.

Die Änderungen dürften nötig werden zur sachgemäßen Ergänzung bezüglich der neu aufgenommenen Punkte.

Der Zungenprobe wird man auch bei uns in den geeigneten Fällen einige Berechtigung zugestehen können.

Ziffer 8 würde sich für einen besonderen Abschnitt eignen.

Zu S. 23. Ziffer 10:

Die neue Gliederung erscheint notwendig, um auch äußerlich zum Ausdruck zu bringen, daß die Honigersatzmittel mit Honig nichts Wesentliches gemein haben.

Im übrigen ist hier lediglich verwertet, was seitens der „Freien Vereinigung" zufolge unserer früheren Anträge nach den Ergebnissen der letztjährigen Verhandlungen bereits anerkannt ist. Nur die Ausdrucksweise ist eine andere.

Unseres Erachtens empfiehlt es sich, hier Tatsachen festzulegen.

Den gesetzvollziehenden Gewalten mag es dann überlassen sein, zu untersuchen, ob diese Tatsachen Handhaben bieten zum Einschreiten gegen einzelne Handlungen auf Grund der bestehenden Gesetze.

Sollte letzteres nicht zutreffen, so werden die gesetzgebenden Gewalten auf Antrag von Beteiligten auf den gleichen Grund ohne weiteres neue sachgemäße Gesetze aufzubauen in der Lage sein.

Der Vorsitzende teilt mit, daß die den Mitgliedern bereits mitgeteilten Abänderungsanträge des Herrn Dr. Stadlinger nicht mit zur Beratung kommen können, weil dieser mitgeteilt habe, daß er am Erscheinen verhindert sei.

Diskussion:

Herr J. Zimmermann als Vertreter des Imker-Vereins Freiburg i. B. legt dar, daß dessen Anträge insbesondere bezwecken, festzustellen: 1. Was unter Honig im verkehrstechnischen Sinne, d. h. nach den Intentionen der vertragsschließenden Teile (Imkerstand, Handelsstand und Verbraucher) durchschnittlich zu verstehen sei und welche Sorten von Honig es gebe. 2. Welche Waren als Nachmachungen im verkehrstechnischen Sinne anzusehen seien. 3. Welche Bezeichnungen solcher Waren als zu Täuschungen geeignete Angaben tatsächlicher Art betrachtet werden müßten.

Der Vorsitzende bittet zunächst die Begriffserklärung für Honig festzustellen.

Der Referent empfiehlt folgende Begriffserklärung: „Honig ist der durch die Arbeitsbienen von den verschiedensten Teilen lebender Pflanzen aufgesaugte, in der Honigblase der Biene verdichtete und fermentierte Saft, der in die Waben (Wachszellen) zum Zwecke der Ernährung der jungen Brut sowie als Wintervorrat abgeschieden wird."

Dr. Juckenack schlägt vor, in Zeile 1 zu sagen: „Honig im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes ist der . . . . ."

Herr Karl Hofmann, Kgl. Bayer. Konsulent für Bienenzucht Erlangen, gibt als Begriffserklärung an: „Honig im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes ist der süße Saft, den die

Biene von lebenden Pflanzenteilen in ihrer Honigblase einträgt, fermentiert und verdichtet in den Waben (Wachszellen) als Nahrungsvorrat aufspeichert".

Als Zusatz beantragt er weiter: Die Fütterung der Bienen in und außerbalb der Bienenwohnung ist nur gestattet, soweit sie zur Erhaltung des Lebens der Bienen und ihrer Brut notwendig ist. Alles andere ist keine Fütterung, sondern wird nur zum Zwecke der Honigfälschung gereicht. Bei Aufzählung der Honigarten nach der Gewinnungsweise bittet er den Schleuderhonig an erste Stelle zu setzen, da dieser der wertvollste sei.

Dr. W. Fresenius fragt, ob überhaupt über die Klassifikation der Honigarten diskutiert werden soll; es sei dies wohl nicht angezeigt.

Herr Expositus Kratzer hält eine Klassifikation im Interesse der Imker für sehr wünschenswert. Die Reihenfolge der verschiedenen Honigarten solle den Imkern überlassen werden. Es handle sich dabei nur um Qualitätsbezeichnungen.

Der Vorsitzende ist der Ansicht, daß Begriffserklärungen für die Gewinnungsarten aufgenommen werden sollten. (Zustimmung.) Seiner Wahrnehmung nach sei Scheibenhonig der wertvollste, da er das vollkommenste Aroma habe.

Der Referent bemerkt zu dem Zusatz des Herrn Hofmann, daß Zuckerfütterung zur Erzeugung von Honig schon im letzten Jahre ausdrücklich als unzulässig erklärt worden sei; dies gehe direkt und indirekt aus der von ihm vorgeschlagenen Begriffserklärung hervor. Die Aufzählung der Gewinnungsarten solle alphabetisch und unter Ausschluß von Wertbezeichnungen erfolgen.

Herr Zimmermann führt aus, daß die Begriffe von Honig verschieden seien, je nach dem naturwissenschaftlichen oder verkehrstechnischen Standpunkte; hier komme aber nur der letztere in Betracht. Dies müsse zum Ausdrucke gebracht werden. In der Begriffserklärung wäre sodann richtiger zu sagen: „zum Zwecke der Ernährung des Bienenvolkes". Daß die durch Zuckerfütterung bewirkte Wabenzellenabscheidung der Biene kein Honig sei, gehe aus der Begriffserklärung hervor und komme auch später an anderer Stelle zum Ausdruck.

Der Vorsitzende stellt fest, daß für die Begriffsbestimmung jetzt folgende Fassung endgültig vorliege: „Honig als Nahrungs- und Genußmittel ist der durch die Arbeitsbienen von den verschiedensten lebenden Pflanzen aufgesaugte, in der Honigblase der Biene verdichtete und fermentierte Saft, der in die Waben (Wachszellen) zum Zwecke der Ernährung des Bienenvolkes abgeschieden wird."

Er bittet um Abstimmung. (Angenommen.)

Die verschiedenen Honige sollen nach ihrer Gewinnungsart eingesetzt werden.

Der Vorsitzende bittet über den Antrag Farnsteiner abzustimmen. (Angenommen.)

Der Referent bemerkt zu dem Antrage 3 des Imkervereins Freiburg, daß Honig allerdings nicht nachgemacht werden könne; dies sei indessen schon bei Anlaß der vorigen Beratung ausdrücklich ausgesprochen und allgemein anerkannt worden. Darüber brauche daher heute nicht mehr verhandelt zu werden. Daß die Fütterung der Bienen mit anderen Stoffen als mit reinen Honig keinen Honig im verkehrstechnischen Sinne ergebe, gehe aus der bisherigen, wie auch aus der heute angenommenen Begriffsbestimmung unzweideutig hervor. Der Satz „von den verschiedensten lebenden Pflanzen aufgesaugte" sei ein wesentlicher Bestandteil der Begriffsbestimmung und mit Absicht und Überlegung eingeführt. Die beantrachten Zusätze aufzunehmen, erscheine daher überflüssig.

Herr J. Kratzer bittet um Aufnahme der Zusätze, da sie doch wertvoll seien.

Dr. Juckenack schließt sich den Ausführungen des Referenten an.

Es folgt eine Frühstückspause von $1^{1}/_{2}$—$2^{1}/_{2}$ Uhr.

In der Pause führt Herr Max Wagner aus Dortmund eine Maschine vor, die es ermöglicht, Brötchen und sonstige Backwaren gleich nach dem Verlassen des Backofens automatisch in Papier zu hüllen, sodaß sie beim Aufbewahren vor Beschmutzung beschützt werden.

Nach der Pause übernimmt in Vertretung des verhinderten Vorsitzenden der 2. stellvertretende Vorsitzende, Herr Geheimer Medizinalrat Prof. Dr. H. Beckurts-Braunschweig den Vorsitz.

Fortsetzung der Diskussion über Honig.

Der Vorsitzende beantragt die vorjährigen Beschlüsse betreffs Verfälschungen aufrecht zu erhalten. (Angenommen.)

Der Referent hält es für fraglich, ob die Entfärbung des Honigs eine Verfälschung bedeute. Zusätze von Farb- und Aromastoffen seien aber zweifellos Verfälschungen. Durch Verschnitt von gutem Honig mit schlechtem werde selbstverständlich eine Verschlechterung des ersteren bewirkt; das gehöre aber nicht in die Vereinbarungen.

Dr. Juckenack hält den Verschnitt von inländischem mit minderwertigem ausländischem Honig für eine Verfälschung. Das Inverkehrbringen solcher Waren unter Verschweigung der Mischung sollte verboten werden.

Dr. Neufeld bezweifelt, daß derartige Verschnitte chemisch nachweisbar sind.

Herr Zimmermann erklärt zu dem Antrag 5 des Freiburger Imkervereins, daß damit hauptsächlich ein Teil der im Auslande auf unrationelle und rückständige Art gewonnenen und dann im Inlande zum Vertrieb kommenden Honige gemeint sei.

Dr. Juckenack glaubt, daß hier von Fall zu Fall entschieden werden müsse.

Dem Antrag des Freiburger Imkervereins zu S. 22 (Beurteilung) Satz 1 wird zugestimmt; Satz 2 und 3 werden zurückgezogen, nachdem die bezüglichen Sätze zu S. 17 (Begriffserklärung) weggefallen sind.

Herr Zimmermann erklärt zu Satz 4 (Beurteilung), es sei festgestellt, daß es keinen künstlichen Honig gebe, man müsse daher unberechtigten Geschäftsgebräuchen entgegentreten. Auch in den „Vereinbarungen" sollte das Wort Kunsthonig nicht gebraucht werden; wennschon es hier als Sachverständigen gegenüber ja nicht schaden könne, so sei diese Bezeichnung einer Ware doch irreführend im Verkehr mit dem Durchschnittspublikum, von dem man nicht die Kenntnis der einschlägigen Verhältnisse erwarten dürfe, da es z. B. auch im wirtschaftlichen Leben unter „Kunstmehl" natürliches Mehl besonderer Güte und unter „Kunsteis" wirkliches Eis kenne und erwarte.

Der Referent beantragt die Ausführung der Ley'schen Reaktion zwischen 3 und 4 einzufügen. (Angenommen.)

Bezüglich des Ausdruckes Kunsthonig glaubt er, daß er in den „Vereinbarungen" nichts schaden könne. Die Bezeichnung Kunsterzeugnisse sei zu dehnbar.

Herr Zimmermann schlägt vor, zu sagen „honigartige Zubereitungen".

Dr. Grünhut empfiehlt dafür zu sagen „sogenannte Kunsthonige".

Dr. Popp glaubt, daß wegen der Konsequenzen bezüglich der Bezeichnung Kunsthonig zur Tagesordung überzugehen sei.

Der Vorsitzende bittet es beim vorjährigen Beschluß zu lassen.

Dr. Halenke empfiehlt bei Honig doch eine Ausnahme zu machen; es gebe tatsächlich gar keinen Kunsthonig, ebensowenig wie es künstliches Obst oder künstliche Eier gebe. Das Wort Kunsthonig sollte daher, als den tatsächlichen Verhältnissen widersprechend, vermieden werden.

Herr Zimmermann gibt dem Antrag zu S. 23 Ziffer 8 folgende Fassung: „Es ist wünschenswert, daß die honigartigen Zubereitungen, seien sie auf chemischem Wege oder durch Fütterung der Bienen mit Zuckerstoffen — Honig ausgenommen — entstanden, im Handelsverkehr nicht mit einem auf Honig hinweisenden Namen, auch nicht mit den Namen Zuckerhonig, Kunsthonig und dergl. belegt werden dürfen, weil solche Bezeichnungen geeignet sind, über die Beschaffenheit der Ware zu täuschen.

Dr. Grünhut unterstützt den Antrag; ebenso der Referent.

Der Vorsitzende bittet um Abstimmung. (Angenommen.)

Dr. Juckenack hält die Zungenprobe für unzuverlässig.

Dr. Bömer erklärt mit Bezug auf die vom Imkerverein Freiburg i. B. beantragte Resolution, daß der Standpunkt der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker in den bisherigen Verhandlungen genügend zum Ausdruck gebracht worden sei, daß insbesondere die Worte, daß die fraglichen Säfte von den verschiedensten lebenden Pflanzen aufgesaugt sein müßten, ein wesentlicher Bestandteil der Begriffserklärung sei; danach ergebe Zuckerfütterung keinen Honig; die Resolution erscheine daher nicht mehr notwendig.

Es folgt der Vortrag:

Über die Beurteilung und den Nachweis der wiederaufgefrischten Butter.

Von

A. Bömer in Münster i. W.

M. H.! Vom 13.—16. April d. J. spielte sich vor der Strafkammer des Landgerichts Arnsberg ein Nahrungsmittelfälschungsprozeß ab, der nicht nur durch die

Dauer der Verhandlung, sondern vor allem durch den Umfang und die Art der aufgedeckten Fälschungen bemerkenswert war.

Angeklagt waren der Mitinhaber und Geschäftsführer sowie der Buttermeister einer Fleischwaren- und Butterfabrik, die seit Ende vorigen Jahres infolge Beschlagnahmung der Vorräte sowie der Geschäftsbücher geschlossen war. Von den Angeklagten, die sich seit mehreren Monaten in Untersuchungshaft befanden, hatte sich der Mitinhaber und Geschäftsführer wegen Verfälschung und Verkaufs gefälschter und verdorbener, gesundheitsschädlicher Wurst, ferner wegen Verfälschung und Nachmachung sowie Verkaufs von verfälschter, nachgemachter, verdorbener, gesundheitsschädlicher Butter und endlich wegen Herstellung und Verkaufs gesundheitsschädlichen Kunstspeisefettes zu verantworten, während der Buttermeister nur wegen der auf die Butter bezüglichen Vergehen angeklagt war.

Nach 40-stündiger Verhandlung, zu der 21 Sachverständige — und zwar 14 Chemiker, 5 Medizinalbeamte, 1 Fleischermeister und 1 Bücherrevisor — und 72 Zeugen geladen waren, wurde der Geschäftsführer aus § 10 No. 1 und 2 des Nahrungsmittelgesetzes in 3 Fällen (Wurst, Butter, Kunstspeisefett) zu 1 Jahr Gefängnis und 700 M. Geldstrafe verurteilt. Der mitangeklagte Buttermeister wurde wegen Beihilfe zu dem Vergehen gegen § 10 No. 1 zu 3 Monaten Gefängnis verurteilt. Die Verurteilung der Angeklagten wurde öffentlich bekannt gemacht [1]).

Da die Herstellung von Prozeß-, Renovated- oder wiederaufgefrischter Butter, welche nach den Angaben der Literatur in Amerika [2]) schon seit längerer Zeit sich im Handel befindet, nunmehr auch in Deutschland einen größeren Umfang anzunehmen scheint, so dürfte es zweckmäßig sein, an der Hand der Verhandlungen in dem genannten Arnsberger Prozesse die Frage der Wiederauffrischung von Butter und ihrer Beurteilung sowie im Anschlusse hieran auch die für den Nachweis wiederaufgefrischter Butter in Vorschlag gebrachten Untersuchungsverfahren hier etwas eingehender zu besprechen. Die Beschlagnahme der Geschäftsbücher und der Korrespondenz in jenem Prozesse brachte Verhältnisse ans Tageslicht, wie sie in ähnlichen Fällen wohl nur selten aufgedeckt werden. Nach der Gerichtsverhandlung ergab sich folgendes Bild:

Die Angeklagten hatten das Verfahren von dem Betriebsleiter einer Margarinefabrik in der Nähe von Bremen kennen gelernt. Das Rohmaterial bestand aus durchweg ranziger, mehr oder minder verdorbener Butter (sogen. Kühlhausware) aus Hamburg und Berlin, ferner aus „hochranziger galizischer Butter“ und sibirischer „Kratzbutter“, die zum Preise von 30—60 M. für 100 Pfund gekauft wurden. Nach den Angaben des Hamburger Lieferanten handelte es sich bei den Lieferungen an den Angeklagten teils um Butter, welche „staff“ war, d. h. einen „Holzgeschmack“ hatte, teils um sibirische Kratzbutter, d. h. die verschimmelten, vollkommen verdorbenen von sibirischer Butter abgekratzten Teile, welche die Angeklagten „veredeln“ wollten. Nach

---

[1]) Das Urteil ist sofort rechtskräftig geworden, da die Verurteilten auf Revision verzichtet hatten.

[2]) Nach Ch. A. Crampton (Journ. Americ. Chem. Society 1903, 25, 358; diese Zeitschrift 1904, 7, 43) wurden in den Vereinigten Staaten im ersten Vierteljahr nach dem Inkrafttreten des amerikanischen Gesetzes über die Herstellung, den Versand und den Verkauf von Butter und Margarine vom 9. Mai 1902 — dieses Gesetz setzt für wiederaufgefrischte Butter dieselbe Steuer fest wie für ungefärbte Margarine, nämlich 1/4 Cent auf das Pfund — 5 879 833 Pfund Renovated-Butter hergestellt.

den Angaben der Zeugen und Sachverständigen stellte ein großer Teil des Rohmateriales eine graugelb aussehende Masse dar, die mit grünen Schimmelkolonien bedeckt und durchsetzt und ferner im Inneren von roten, gelben, bräunlichen, aus Bakterienkolonien bestehenden Streifen durchzogen war. Der Geruch dieser Rohstoffe war stark ranzig und faulig-käseartig. Diese verdorbene Butter wurde ausgeschmolzen, durch ein Sieb gelassen[1]) und darauf das Butterfett nach der Bestimmung seines Säuregehaltes durch Sodazusatz entsäuert. Die Masse blieb stehen, bis sich Fett und wässerige Flüssigkeit getrennt hatten; ersteres wurde dann in einem Dämpfer erhitzt, um die flüchtigen Zersetzungsprodukte zu entfernen, kam darauf in einen Kühler und wurde erstarren gelassen. Das so gewonnene Fett wurde als Schmelzbutter verkauft. Zwecks Herstellung von Streichbutter wurde das entsäuerte Fett nach dem bekannten Verfahren der Margarinefabrikation mit Milch emulgiert, die Emulsion durch eine Brause mit kaltem Wasser abgeschreckt und das erstarrte Fett ausgeknetet.

Zwecks Herstellung eines besseren Aromas wurde das Butterfett mit „Liptau-Geschmack" (Liptauer Käse), „Merck-Geschmack" (Buttersäure von Merck), Himbeeräther und Bittermandelöl (10 g auf 100 Pfund Butter) versetzt.

Die so hergestellte Butter wurde, teils für sich, teils nach der Verknetung mit besserer unverdorbener Butter unter den Bezeichnungen „Butter", „Naturbutter", „Feine Naturbutter", „Bauernbutter", „Meiereibutter", „Molkereibutter", „Tafelbutter", „Süßrahmbutter" oder gar „Feinste Süßrahmbutter" zum Preise von 0,90—1,10 M. für das Pfund, und die Schmelzbutter als „Schmelzbutter", „Reine, frische Schmelzbutter" oder „Doppelt raffinierte Schmelzbutter" zum Preise von 1,15—1,20 M. für das Pfund an Agenten, Butterhändler, Kolonialwarenhändler und Bäcker in Berlin, Crefeld, Dresden, Dortmund, Düsseldorf, Elberfeld, Essen, Hagen, Leipzig und anderen Städten verkauft. Die Ware wurde von einem großen Teile der als Zeugen vernommenen Empfänger als „stark", „ranzig und stark", „total ranzig", „talgig", „bitter-seifig" „eigenartig bitter", „kratzend", „komisch im Geschmack", „von Requefort-Geschmack", „schmierig", von einigen auch als „total verdorben" bezeichnet und zur Verfügung gestellt. Die zurückgesandte Butter wurde dann vielfach in der geschilderten Weise wieder von neuem bearbeitet. Von einzelnen Empfängern wurde ausgesagt, daß die Butter zwar bei der Ankunft „gut" oder „nicht schlecht" oder „gut im Geruch", aber alsbald — in einem Falle schon nach 24 Stunden — nicht mehr zu genießen war. Im Laufe der Verhandlung wurde kein einziger Fall bekannt, in dem die Butter als Renovated- oder wiederaufgefrischte Butter oder ähnlich bezeichnet worden war. Diese Ausführungen ließen sich noch durch manche Einzelheiten aus den Zeugenaussagen vervollständigen, doch dürften die Fachgenossen aus dem Gesagten sich schon ein ungefähres Bild von dieser „Butterfabrik" machen können.

M. H.! Die Tatsache, daß heute nicht nur im Auslande, sondern auch in Deutschland in größerem Umfange mehr oder minder verdorbene Butter „wiederaufgefrischt" wird, zwingt den Nahrungsmittelchemiker zu diesem modernen Erzeugnisse Stellung zu nehmen und es drängen sich hierbei eine Reihe von Fragen auf, von denen ich folgende hier kurz besprechen möchte:

---

[1]) Aus den Siebrückständen wurde das noch vorhandene Fett durch Zentrifugieren abgeschieden und ebenfalls wieder verarbeitet.

I. Ist das Ausschmelzen von Butter und die Wiederemulgierung des so gewonnenen Butterfettes mit Milch als ein an sich einwandfreies Verfahren anzusehen?

Wird Butter geschmolzen und einige Zeit bei möglichst niedriger Temperatur (40—45°) im geschmolzenen Zustande erhalten, so setzt sich bekanntlich an der Oberfläche das Butterfett ab, während die übrigen Milchbestandteile sich am Boden des Gefäßes abscheiden. Da diese sich absetzenden Milchbestandteile Proteinstoffe und Milchzucker enthalten und daher bessere Nährböden für Bakterien und Schimmelpilze darstellen als das mehr oder minder wasserfreie Butterfett, so ist es selbstverständlich, daß letzteres nach der Trennung von jenen Bestandteilen wesentlich haltbarer ist, als die Butter selbst. Es kann daher, wenn es möglich ist, aus der Schmelzbutter auf einfache Weise wieder Butter d. h. Streichbutter herzustellen, unter gewissen Verhältnissen zweckmäßig sein, das Butterfett zunächst auszuschmelzen, es in diesem Zustande aufzubewahren und erst unmittelbar vor dem Gebrauch daraus wieder Streichbutter herzustellen.

Auf die Vorteile eines derartigen Verfahrens für die Versorgung der Schiffe und der Tropen mit Butter hat bereits vor einigen Jahren A. Kraus[1]) hingewiesen. Er hat zu diesem Zwecke vorgeschlagen, das bereits vor längerer Zeit von Soxhlet[2]) angegebene Verfahren in folgender Weise anzuwenden:

Butterschmalz wird bei 40° geschmolzen und 85 Teile desselben werden mit 15 Teilen gleichfalls auf 40° erwärmter Milch durch kräftiges 2—3 Minuten anhaltendes Schütteln gut durchgemischt. Alsdann wird die emulsionsartige Mischung unter zeitweisem Durchschütteln in dünnem Strahl in ein geräumiges Gefäß mit Eiswasser gegossen. Letzteres wird hierbei durch Rühren mit einem Glasstabe in Bewegung gehalten. Die Emulsion erstarrt beim Einfließen sofort; die erstarrte Masse wird nach einiger Zeit mit einem Siebe oder Sieblöffel abgeschöpft, zusammengeknetet und mit 2—3% Kochsalz vermischt. Die Butter ist alsdann sofort gebrauchsfertig, jedoch wird ihre Qualität durch 12- bis 24-stündiges Liegen im Eisschrank und nochmaliges Kneten bedeutend verbessert.

A. Kraus hat nach diesem Verfahren im Laboratorium Mengen von 1—2 Pfund hergestellt, und auch bei Verwendung von Butterschmalz, welches in Weinflaschen aufbewahrt aus den Tropen zurückgekommen war, gute Ergebnisse erzielt.

Versuche im großen sind nach A. Kraus noch nicht angestellt worden, doch kann es meines Erachtens nicht zweifelhaft sein, daß dieses Verfahren, das dem der Margarine-Herstellung ganz entspricht, mit den maschinellen Einrichtungen der Margarinefabrikation auch im großen ohne Schwierigkeiten ausführbar ist.

Gegen das Verfahren, auf diese Weise aus Schmelzbutter ein wie Streichbutter verwendbares Erzeugnis herzustellen, läßt sich m. E. auch vom Standpunkte der Nahrungsmittelkontrolle nichts erinnern, wenn

1. die ursprüngliche Butter beim Ausschmelzen unverdorben und das Butterschmalz auch bei der Herstellung der Emulsion[3]) noch unverdorben war und
2. das Erzeugnis unter einer Bezeichnung in den Handel und Verkehr gebracht wird, die über seine Natur keinen Zweifel aufkommen läßt.

---

[1]) Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1905, 22, 235—292.

[2]) Stohmann, Die Milch und Molkereiprodukte. Braunschweig 1898, S. 679.

[3]) Selbstverständlich muß auch die zum Emulgieren verwendete Milch einwandfrei sein.

Was die erste dieser beiden Bedingungen betrifft, so ist es ja selbstverständlich, daß man eine frische Butter von guter Beschaffenheit nur dann ausschmelzen wird, um sie später wiederum mit Milch zu emulgieren, wenn man, wie in den Tropen und unter ähnlichen Verhältnissen, die natürliche Butter nicht längere Zeit als Streichbutter im genießbaren Zustande erhalten kann. Denn das Verfahren verursacht nicht nur an sich Unkosten und verteuert damit das Erzeugnis, sondern auch die Qualität des letzteren wird infolge der Erwärmung des Butterfettes, auch wenn diese bei möglichst niedriger Temperatur erfolgt, und der übrigen Behandlung wohl niemals die gleiche sein, wie die der ursprünglichen frischen Butter.

Wo für den Verbrauch im Inlande dieses Verfahren angewendet wird — und das ist bisher wohl noch ausschließlich der Fall — handelt es sich um das Wiederauffrischen von mehr oder minder ranziger bezw. verdorbener Butter, die als solche nicht mehr oder doch nicht mit dem gewünschten Verdienste zu verkaufen ist. Schon in der Literatur[1]) der Mitte des vorigen Jahrhunderts werden ähnliche Verfahren beschrieben zur „Zugutemachung" verdorbener Butter oder um „ranzig gewordener und stark schmeckender Butter den üblen Geschmack zu benehmen"; unter anderen hat sich z. B. Backhaus ein „Verfahren zur Herstellung guter Butter aus schlechter" patentieren lassen.

Was nun die Beurteilung derartiger wiederaufgefrischter Butter betrifft, so liegen m. E. die Verhältnisse, wie folgt:

Ist eine Butter stark ranzig, schimmelig oder in anderer Weise derartig verändert, daß sie als verdorben im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes zu bezeichnen ist, so wird es auch bei Verwendung von Soda oder anderen Neutralisationsmitteln der freien Säuren durch die sogen. Wiederauffrischung praktisch nicht möglich sein, aus ihr wieder ein einwandfreies Erzeugnis herzustellen. Durch das Behandeln mit Neutralisationsmitteln und das Durchblasen von Wasserdampf kann es zwar gelingen, die freien Fettsäuren und den größten Teil der flüchtigen Zersetzungsprodukte mehr oder minder vollkommen zu entfernen, allein die neben den freien Fettsäuren vorhandenen nichtflüchtigen Zesetzungsprodukte der Butter und wohl auch stets etwas Seife bleiben doch in dem Fette zurück und diese Stoffe verursachen zweifellos den „eigenartig bitteren" Geschmack, der in dem vorher geschilderten Arnsberger Falle neben der „schmierigen" Beschaffenheit zur Beanstandung der Ware seitens der Empfänger führte, obschon ihn die Fabrikanten dieses fragwürdigen Erzeugnisses durch Parfümierung mit Liptauer Käse, Buttersäure, Himbeeräther und Bittermandelöl zu verdecken versucht hatten. Es kommt hinzu, daß durch das Abscheiden der Buttermilch und das Einblasen von Wasserdampf — ob ein solches überhaupt stets angewendet wird, erscheint recht fraglich — zwar ohne Zweifel ein Teil der vegetativen Formen der Bakterien und Schimmelpilze aus dem Fette entfernt bezw. getötet wird, daß dagegen offenbar gewisse hitzebeständige Sporen nicht beseitigt werden. Denn nur so ist es zu erklären, daß, wie einige der Zeugen in dem Arnsberger Prozesse, welche von derartiger Butter bezogen hatten, bekundeten, die Butter zwar anfangs eine anscheinend einwandfreie Beschaffenheit hatte, aber innerhalb kurzer Zeit vollkommen verdarb.

Es bedarf wohl keiner weiteren Erörterungen, daß es unzulässig ist, aus einer verdorbenen Butter durch den sogen. Wiederauffrischungsprozeß ein Erzeugnis herzustellen und dieses als Butter in den Handel zu bringen. Wesentlich anders sind

[1]) Vergl. die schon erwähnte Arbeit von A. Kraus.

jedoch die Fälle zu beurteilen, in denen eine zwar im Genußwerte geringere, nicht mehr für die Tafel geeignete, wohl aber noch zu Koch- oder Backzwecken verwendbare Butter, die also nicht oder nur bedingt als verdorben bezeichnet werden kann, der sogen. Wiederauffrischung unterworfen wird. Eine derartige, also etwa eine schwachranzige Butter kann ohne Zweifel durch diese Behandlung in Aroma und Geschmack mehr oder weniger verbessert werden, doch bleibt auch das so gewonnene Erzeugnis aus den schon vorher erwähnten Gründen gegenüber natürlicher frischer Butter minderwertig; gegen den Verkauf derartiger Erzeugnisse läßt sich jedoch m. E. dann nichts einwenden, wenn sie unter einer Bezeichnung feilgehalten werden, die eine Täuschung des Käufers ausschließt.

II. Wie sind die wiederaufgefrischte Butter und ihre Mischungen mit natürlicher Butter zu beurteilen?

Wenn man diese Frage richtig beantworten will, muß man sich zunächst den Begriff „Butter" völlig klar machen.

Nach den „Vereinbarungen"[1]) ist Butter „das erstarrte, aus der Milch abgeschiedene Fett, welchem rund 15 °/o süße oder sauere Magermilch in gleichmäßiger und feinster Verteilung beigemischt sind."

M. H.! Diese Begriffserklärung wird jeder Nahrungsmittelchemiker wohl bisher so aufgefaßt haben, daß die rund 15 °/o süße oder sauere Magermilch der Milch bezw. dem Rahme entstammen müssen, aus dem die Butter gewonnen wurde, und nicht, — wie ein von der Verteidigung geladener Sachverständiger in dem Arnsberger Prozesse glaubhaft zu machen suchte — daß die Butter einfach eine „Mischung" von Butterfett mit rund 15 °/o Magermilch sei und demnach auf die von den Angeklagten hergestellte wiederaufgefrischte Butter der Definition der „Vereinbarungen" entspreche. Diese Deutung läßt allerdings der Wortlaut, nicht aber der Sinn der Begriffserklärung für Butter in den „Vereinbarungen" zu. Abgesehen hiervon ist aber diese Begriffserklärung auch insofern nicht ganz zutreffend, als durch das Waschen der Butter die aus dem Rahm in die Butter übergegangene Magermilch — richtiger „Buttermilch" — zum mehr oder minder großen Teile durch Wasser ersetzt wird; es könnte daher bei wörtlicher Auffassung der Definition der „Vereinbarungen" auch jemand auf den Gedanken kommen, eine bei der Herstellung gewaschene Butter, welche nicht 15 °/o Magermilch sondern ebensoviel einer Mischung gleicher Teile Magermilch und Wasser enthält, als verfälscht zu bezeichnen. Um diesen unrichtigen Auslegungen des Begiffes Butter in den „Vereinbarungen" zu begegnen, dürften sich vielleicht folgende Begriffserklärungen empfehlen:

> Butter ist die durch den Butterungsprozeß aus der Milch oder dem Rahm abgeschiedene feste Fettemulsion, die außer dem Fette rund 15 °/o Buttermilch oder Wasser enthält. Butterschmalz oder Schmelzbutter ist das durch Erwärmen von der Buttermilch bezw. dem Wasser der Butter getrennte, krystallinisch erstarrte Butterfett.

Zum Begriffe Butter gehört also, daß die in der Emulsion neben dem Fette vorhandene Buttermilch aus derselben Milch stammt, wie das Fett; dagegen ist die sogen. wiederaufgefrischte Butter eine künstliche Mischung (Emulsion) aus Butterschmalz

---

[1]) Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genußmitteln etc. (Berlin 1897) Heft I, S. 91. — Die Definition rührt von Soxhlet her; sie ist seiner Schrift „Über Margarine" (München 1895) entnommen.

mit Milch anderen Ursprungs. Die wiederaufgefrischte Butter ist somit hinsichtlich der Emulsionsbildung eine nachgemachte Butter, während das Fett in ihr das gleiche ist, wie in der Butter; sie ist daher nur teilweise nachgemacht. Demgegenüber ist die Margarine eine sowohl in der Fettzusammensetzung wie in der Emulsionsbildung nachgemachte Butter. Die wiederaufgefrischte Butter und die Margarine zeigen, wie noch bei der Besprechung der Untersuchungsverfahren näher ausgeführt werden wird, in den Eigenschaften ihrer Emulsion ein gleiches und von dem der Butter abweichendes Verhalten. Während in letzterer das Fett im isotropen oder doch so kleinkrystallinen Zustande vorhanden ist, daß man im Polarisationsmikroskop bei mäßiger Vergrößerung keine oder nur vereinzelte polarisierende Krystalle erblickt, zeigt unter denselben Verhältnissen die wiederaufgefrischte Butter in gleicher Weise wie die Margarine in der ganzen Masse ein deutlich krystallinisches Gefüge. Auch beim Schmelzen zeigt die wiederaufgefrischte Butter dasselbe, von dem der Butter abweichende Verhalten wie die Margarine. Während sich bei der Butter Fett und wässerige Flüssigkeit verhältnismäßig schnell und vollkommen trennen, bleibt bei der wiederaufgefrischten Butter, in derselben Weise wie bei der Margarine, die Emulsion auch im geschmolzenen Zustande sehr lange bestehen. Während Butter beim Erhitzen in der Pfanne ruhig schäumt, ist die wiederaufgefrischte Butter ebenso wie Margarine hierbei durch ein mehr oder weniger starkes Spritzen gekennzeichnet. Ferner läßt sich das Fett der natürlichen Butter leichter mit Milch oder Wasser emulgieren, als das Fett der wiederaufgefrischten Butter und der Margarine. Es zeigt daher die wiederaufgefrischte Butter in ihren physikalischen Eigenschaften dieselben Abweichungen von der Butter wie die Margarine, sodaß sie wohl mit Recht hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften als eine nachgemachte Butter bezeichnet werden kann. Aus diesen Gründen und mit Rücksicht darauf, daß das geschilderte Verfahren der Wiederauffrischung bis jetzt und wohl auch in Zukunft fast ausschließlich bei minderwertiger ranziger bezw. mehr oder weniger verdorbener Butter angewendet wird, und daß die erhaltenen Erzeugnisse sowohl im Geschmack wie in der Haltbarkeit gegenüber natürlicher Butter zu wünschen übrig lassen, muß von seiten der Nahrungsmittelkontrolle unbedingt gefordert werden, daß die wiederaufgefrischte Butter[1]) deutlich als solche deklariert oder in einer anderen Weise bezeichnet wird, die eine Täuschung der Käufer ausschließt. Wenn derartige wiederaufgefrischte Butter unverdorbener echter Butter beigemischt wird, so wird die letztere durch diesen Zusatz verfälscht, weil ihr ein teilweise nachgemachter minderwertiger Stoff beigemischt wird, der kein normaler Bestandteil einer Butter ist und sie außerdem auch noch in der Richtung verschlechtert, daß ihre Haltbarkeit vermindert wird.

In dem Arnsberger Falle, in dem die wiederaufgefrischte Butter teilweise als „Naturbutter", „Molkereibutter", „Tafelbutter" oder gar als „Süßrahmbutter" verkauft wurde, lagen offenbar Nachmachungen[2]) derartiger Buttersorten vor, die dazu noch

[1]) A. Kraus (Arb. Kaiserl. Gesundheitsamt. 1905, 22, 284) hat vorgeschlagen, gegenüber der aus minderwertigem Materiale hergestellten wiederaufgefrischten, Prozeß- oder Renovated-Butter die aus vollständig einwandfreiem Butterschmalz nach dem oben (S. 30) geschilderten Verfahren hergestellte Butter als „regenerierte Butter" zu bezeichnen.

[2]) Nach der vorliegenden Veröffentlichung des Urteils der Arnsberger Strafkammer vom 16. April d. J. in dem hier besprochenen Falle (Veröffentl. d. Kaiserl. Gesundheitsamtes 1908, Beilage 8, 20*) hat das Gericht in der Vermischung des ausgeschmolzenen Butterfettes mit frischer Milch oder mit guter Butter eine Verfälschung erblickt, da „die nach der Raffinition

größtenteils verdorben waren, und in den Fällen, wo gute Butter mit dieser wiederaufgefrischten Butter vermischt worden war, lag zweifellos eine Verfälschung der ersteren vor.

Diese letztere Art der Verwendung der wiederaufgefrischten Butter, d. h. ihre Beimischung zu besserer Butter ohne Kennzeichnung, scheint neuerdings eine größere Ausbreitung gefunden zu haben und sollen auf diese Weise die verdorbenen Teile der sibirischen Butter wiederaufgefrischt und den unverdorbenen Teilen dieser Butter beigemischt werden. Es erscheint dringend notwendig, daß die Nahrungsmittelkontrolle dieser neuen Art der Butterfabrikation und des Butterhandels ihre Aufmerksamkeit zuwendet.

III. Welches sind die Verfahren zur Erkennung wiederaufgefrischter Butter?

Nach der Art der Herstellung der wiederaufgefrischten Butter ist es von vorneherein selbstverständlich, daß die zum Nachweise der Verfälschungen der Butter mit Fremdfetten dienenden chemischen Verfahren für den Nachweis wiederaufgefrischter Butter ohne Bedeutung sind; es werden vielmehr vorwiegend die physikalischen Verschiedenheiten zwischen natürlicher und wiederaufgefrischter Butter zur Unterscheidung herangezogen werden müssen.

Hat bei der Wiederauffrischung ranziger Butter eine Neutralisation der freien Fettsäuren durch Soda oder andere Neutralisationsmittel stattgefunden, so wird die Bestimmung des Säuregehaltes des Fettes im Zusammenhalt mit den Ergebnissen der Sinnenprüfung (Aussehen, Geruch, Geschmack) unter Umständen einen Anhaltspunkt für die Erkennung wiederaufgefrischter Butter geben, indem ein auffallend niedriger Säuregehalt des Butterfettes bei abnormem Geruch und Geschmack der Butter auf die stattgehabte Anwendung von Neutralisationsmitteln hinweist.

Während man in Deutschland sich bis jetzt mit dem Nachweis wiederaufgefrischter Butter nur wenig beschäftigt hat, weil man bis vor kurzem annahm, daß sie bei uns nicht vorkomme, und weil sie auch wohl tatsächlich noch nicht lange vorkommt, wird in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika schon seit längerer Zeit wiederaufgefrischte Butter in den Handel gebracht. Es liegen daher auch in der amerikanischen Literatur mehrere Arbeiten über die Erkennung wiederaufgefrischter Butter vor, die bei der Bedeutung, welche der Nachweis wiederaufgefrischter Butter in der Folge auch bei uns haben wird, hier etwas eingehender besprochen werden möge, obschon sie an Zuverlässigkeit teilweise noch sehr zu wünschen übrig zu lassen scheinen.

---

noch immer ranzige Butter, um ihr den Anschein einer besseren Ware zu geben, mit frischer Milch oder mit guter Butter vermengt wurde". Diese Begründung erscheint doch nicht ganz zutreffend. Zunächst ist es in dem letzten Falle, der Vermischung der wiederaufgefrischten Butter mit guter Butter, wohl einfacher und verständlicher, eine Verfälschung der letzteren mit der ersteren anzunehmen, als umgekehrt. Was sodann die Verfälschung durch den Zusatz von frischer Milch betrifft, so lag nach der „Raffination", d. h. nach dem Ausschmelzen und Entsäuern des Butterfettes überhaupt keine Butter, sondern Butterschmalz vor und aus diesem ist durch die Vermischung mit frischer Milch erst „Butter", d. h. Streichbutter hergestellt worden. Es kann sich daher m. E. nur darum handeln, ob der ursprünglichen ranzigen Butter durch die Wiederauffrischung der Anschein einer besseren Beschaffenheit gegeben ist, und in dieser Hinsicht kann man wohl nicht bestreiten, daß der ursprünglichen ranzigen Butter durch die Wiederauffrischung mit Milch nicht nur der Anschein einer besseren Ware gegeben ist, sondern daß sie auch eine gewisse tatsächliche Verbesserung erfahren hat.

1. Untersuchung der Butter im Polarisationsmikroskop. Dieses Verfahren, das bereits im Jahre 1874 von J. Brown [1]) zum Nachweise von Margarine in der Butter angewendet worden ist, beruht auf der bekannten Eigenschaft aller flüssigen und amorphen, sowie der im regulären System krystallisierenden, optisch isotropen Körper, daß sie im Polarisationsmikroskop optisch inaktiv sind, während alle optisch anisotropen Krystalle, zu denen auch die aus Schmelzfluß erstarrten Fettsäureglyceride gehören, optisch aktiv sind und daher das dunkele Gesichtsfeld des Polarisationsmikroskopes bei gekreuzten Nikol'schen Prismen je nach ihrer Dicke und der Stärke ihrer Doppelbrechung mehr oder weniger aufhellen [2]) oder verschiedenartig gefärbt erscheinen lassen.

Da bei sehr schwacher Doppelbrechung eines Krystalles die entstehende nur schwache Aufhellung des Gesichtsfeldes leicht übersehen wird, kann man das Gesichtsfeld dadurch empfindlicher machen, daß man zwischen die Nikol'schen Prismen ein Gipsplättchen vom Rot erster Ordnung einschiebt. Dadurch wird das Gesichtsfeld bei gekreuzten Nikol'schen Prismen rotviolett und ein auf dem Objektträger befindlicher anisotroper Krystall, der auch nur eine sehr schwache Doppelbrechung zeigt, verursacht eine leicht erkennbare Veränderung der Farbe des rotvioletten Gesichtsfeldes. Die Anwendung dieses Gipsplättchens mag für den mit dem Verfahren weniger Vertrauten eine Erleichterung bedeuten, ich möchte sie jedoch im allgemeinen nicht empfehlen, da ohne das Gipsplättchen ein besserer Einblick in die Natur der polarisierenden Körper gewonnen wird.

Zwecks Untersuchung der Butter im Polarisationsmikroskope verfährt man in folgender Weise: Man bringt eine kleine Probe der Butter auf einen Objektträger, legt ein Deckglas darauf und breitet die Butter durch Aufdrücken des letzteren zu einer dünnen Schicht aus. Die so hergerichtete Probe bringt man unter das Polarisationsmikroskop. Liegt natürliche frische Butter vor, so verändert sich dadurch die Dunkelheit bezw. bei Anwendung des Gipsplättchens die rotviolette Farbe des Gesichtsfeldes nicht. Hieraus geht hervor, daß das Milchfett entweder auch in der Butter noch flüssig ist — was allerdings der allgemeinen Annahme widerspricht — oder aber amorph oder in regulären, optisch isotropen Krystallen erstarrt ist, oder endlich zwar anisotrope, aber so kleine Krystalle bildet, daß eine Einwirkung auf das Polarisationsmikroskop nicht mehr stattfindet. Alle aus Schmelzfluß erstarrten Fette dagegen, wie z. B. Schweinefett, Talg, Oleomargarin, Cocosfett, Baumwollstearin und ferner auch Margarine und wiederaufgefrischte Butter, deren Fett ja ebenfalls aus dem Schmelzflusse erstarrt ist, zeigen in dem Polarisationsmikroskope eine Aufhellung des dunkeln Gesichtsfeldes in den verschiedensten Farben [3]) oder, bei Anwendung des Gipsplättchens, eine Veränderung der Farbe des rotvioletten Gesichtsfeldes.

[1]) Archiv Pharm. 1874, 153. — Eine Zusammenstellung der älteren Literatur über dieses Verfahren findet sich in der bekannten Arbeit von Sell „Über Kunstbutter" (Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1886, 1, 481–528), auf die hier verwiesen sei.

[2]) Alle doppelbrechenden Krystalle zeigen nur dann keinen Einfluß auf das dunkle Gesichtsfeld des Polarisationsmikroskops, wenn ihre Lichtschwingungsrichtung, die sogen. Auslöschungsrichtung, mit einer der beiden gekreuzten Nikol'schen Prismen zusammenfällt oder wenn das Licht durch optisch einachsige doppelbrechende Krystalle in der Richtung der optischen Achse hindurchgeht.

[3]) Die Krystalle der wiederaufgefrischten Butter und der Margarine, die infolge der schnellen Abkühlung bei der Herstellung sehr klein und dünn sind, zeigen meist eine mehr oder minder blaugraue Farbe.

Bei dieser Untersuchung muß man berücksichtigen, daß auch bei natürlicher Butter an den Rändern des Präparates sowie in der Umgebung von Hohlräumen oder größeren Wassertröpfchen im Innern des Präparates Lichtbrechungserscheinungen auftreten können, die nicht auf Doppelbrechung vorhandener Fettkrystalle, sondern auf einfache Brechung des Lichtes an den schiefen Begrenzungsflächen zwischen dem Fett und der Luft bezw. dem Wasser zurückzuführen sind.

Ferner ist zu berücksichtigen, daß alte Butterproben, auch wenn sie nicht geschmolzen gewesen sind, allmählich mehr oder minder krystallinisch werden und daß sich darin unter Umständen auch größere Krystallkugeln (sog. Sphärokrystalle) bilden, die anscheinend aus freien Fettsäuren bestehen. Endlich wirken natürlich auch Konservierungsmittel, wie Borsäure, Salicylsäure, sofern sie nicht im Fett oder Wasser der Butter gelöst, sondern als doppelbrechende Krystalle vorhanden sind, auf das Polarisationsmikroskop in ähnlicher Weise ein wie Fettkrystalle. Dagegen ist ungelöstes, oder bei alter Butter nachträglich wieder auskrystallisiertes Kochsalz ohne Einwirkung auf das polarisierte Licht, da das Chlornatrium bekanntlich im regulären System krystallisiert und daher optisch isotrop ist. Es zeigen sich aber in der unmittelbaren Umgebung der Kochsalzwürfel, die sich im Polarisationsmikroskop meist als scharf begrenzte dunkele Quadrate zu erkennen geben, ganz ähnliche Lichtbrechungserscheinungen, wie sie bereits vorher in der Umgebung von Hohlräumen und größeren Wassertropfen in den Präparaten beschrieben worden sind. Schließlich ist noch zu berücksichtigen, daß, wenn etwa durch die hohe Temperatur im Sommer, oder aus anderen Grüuden, einzelne Teile der natürlichen Butter geschmolzen und nachträglich wieder erstarrt sind, diese Teile natürlich ebenfalls im Polarisationsmikroskop optisch wirksam sind.

In der amerikanischen Literatur über wiederaufgefrischte Butter ist mehrfach von dieser Untersuchung im Polarisationsmikroskop, die dort als Brown-Taylor-Richards'sche Methode bezeichnet wird, die Rede. J. A. Hummel[1]) empfiehlt das Verfahren als das beste zur Erkennung von wiederaufgefrischter Butter und zwar verwendet er auch ein Gipsplättchen zwischen den Nikol'schen Prismen. Seine Mitteilung enthält Mikrophotographien von natürlicher und wiederaufgefrischter Butter sowie von Margarine. Von 247 Butterproben des Minnesotaer Marktes erwiesen sich 58 als wiederaufgefrischte Butter; bei der Mehrzahl dieser letzteren wurde die Wiederauffrischung von den Herstellern zugegeben. Nach C. A. Crampton[2]) werden seitens der Zollbeamten des Schatzamtes zu Washington die sich bei der Untersuchung nach diesem Verfahren wie Margarine oder wiederaufgefrischte Butter verhaltenden Proben ausgewählt und dem Laboratorium des Schatzamtes zwecks weiterer Untersuchung, ob Margarine oder wiederaufgefrischte Butter vorliegt, übersandt. Crampton weist aber darauf hin, daß dieses Verfahren viel Sorgfalt bei seiner Anwendung erfordere, da man auch bei reiner Butter häufig ein etwas abweichendes Bild beobachte, das wahrscheinlich zurückzuführen sei auf geringe Krystallbildungen während irgend einer Periode der Herstellung der Butter. Er hebt aber hervor, daß dieses Verfahren trotzdem Beachtung verdiene neben der von Hess und Doolittle vorgeschlagenen „Löffelprobe", die als die beste anzusehen sei.

---

[1]) Journ. Americ. Chem. Society 1900, 22, 327—329.

[2]) Daselbst 703—705.

Auch A. E. Leach[1]) weist in seinem Werke darauf hin, daß bei der Beurteilung der Butter auf Grund der Untersuchung im Polarisationsmikroskope eine gewisse Vorsicht notwendig sei, da sich auch bei reiner Butter geringe Polarisationserscheinungen zeigen könnten.

Nach ihm gibt auch schon die einfache mikroskopische Untersuchung der Butter im diffusen Licht bei 120—150-facher Vergrößerung wichtigen Aufschluß über die Natur der Butter. Hierbei gibt sich ein charakteristischer Unterschied zwischen natürlicher und wiederaufgefrischter Butter — wie letztere verhält sich auch Margarine — in der relativen Undurchsichtigkeit der Gesichtsfelder zu erkennen. Die Fettschicht von natürlicher Butter ist weit mehr durchscheinend als die von wiederaufgefrischter. Außerdem ist der Quark in natürlicher Butter so fein verteilt, daß das ganze Gesichtsfeld bei ihr viel gleichmäßiger ist, als bei wiederaufgefrischter Butter, in der sich häufig breite undurchsichtige Flecken und Streifen des Quarks finden.

2. W. H. Hess und R. E. Doolittle[2]), die sich eingehender mit der Untersuchung von wiederaufgefrischter Butter befaßt haben, beschreiben folgende Verfahren zur Unterscheidung von natürlicher und wiederaufgefrischter Butter:

a) Die Löffel-Probe (spoon test). Erhitzt man etwa 1 g Butter in einem geeigneten Gefäße — besonders empfehlenswert soll für diesen Zweck ein Löffel sein — über freier Flamme, so beobachtet man ein starkes Schäumen, falls natürliche Butter vorliegt. Bei wiederaufgefrischter Butter dagegen tritt ebenso wie bei Margarine dieses Schäumen nicht ein, vielmehr stößt und spritzt die Masse wie wasserhaltiges Fett.

b) Prüfung des Aussehens des Quarkes: Eine Probe der fraglichen Butter wird in einem Becherglase geschmolzen, das Fett dekantiert und der Quark mit Äther gewaschen, um das noch rückständige Fett zu entfernen. Der Quark wird auf eine reine Glasplatte ausgegossen und in dünner Schicht der Trocknung überlassen; ebenso behandelt man zum Vergleich eine Probe von natürlicher echter Butter. Prüft man die getrocknete Masse mit einer Lupe mit 3—6-facher Vergrößerung, so zeigt der Quark von natürlicher Butter ein amorphes, nicht körniges Aussehen, während er bei wiederaufgefrischter Butter ein sehr grobes, geronnenes Aussehen hat. Im ersteren Falle soll es sich um das Casein des Rahmes, das eine gelatinöse, zähe Masse darstellt, im letzteren um das Casein der Milch handeln, das eine körnige, sich leicht trennende Substanz ist. Das Casein der Milch soll sich leicht in Säuren oder Alkalien lösen, der Quark der natürlichen Butter dagegen nur nach längerer Behandlung mit diesen Reagentien.

c) Nachweis des Ursprungs des Quarks: 25—100 g Butter werden in einem Becherglase bei 45—50° ausgeschmolzen. Hierbei gibt wiederaufgefrischte Butter selbst nach 24 oder 48 Stunden kein klares Fett, während natürliche Milch- oder Rahmbutter nach dem Schmelzen alsbald ein klares Fett liefert. Sobald wie möglich wird das Fett dekantiert, und darauf wird das Zurückbleibende, bestehend aus Casein, Wasser, Salz und dem durch das Dekantieren nicht entfernten Fett, auf ein angefeuchtetes Filter gebracht, durch welches die wässerige Flüssigkeit abfließt. Zu dem Filtrate, das die löslichen Proteinstoffe, Milchzucker und Salz enthält, gibt

[1]) A. E. Leach, Food inspection and analysis. New York bei John Wiley & Sons 1904, S. 449.

[2]) Journ. Americ. Chem. Society 1900, 22, 150—152.

man einige Tropfen Essigsäure und erhitzt zum Sieden. Liegt natürliche Butter vor, so zeigt die Flüssigkeit nur eine schwache milchige Trübung; bei wiederaufgefrischter Butter dagegen entsteht ein weißer flockiger Niederschlag von Albumin, ein sicheres Zeichen, daß der Quark aus frischer Milch herrührt. Zum weiteren Nachweise, daß Albumin vorliegt, gibt man zu dem Filtrat konzr. Salzsäure; bei Gegenwart von Albumin tritt Violettfärbung (Liebermann'sche Albumin-Reaktion) ein.

d) Quantitative Untersuchung des Quarks. Dieses Verfahren beruht darauf, daß im Quark der wiederaufgefrischten Butter das Verhältnis von Casein zu Albumin annähernd dasselbe sein muß, wie in der Milch, nämlich 9 : 1[1]). Man verfährt in folgender Weise: 50 g Butter werden in einem Becherglase in Äther gelöst. Bei natürlicher Butter ist der Quark so fein verteilt, daß er anfangs in der ätherischen Lösung suspendiert bleibt und die Flüssigkeit erst nach längerer Zeit klar wird. Man dekantiert soviel wie möglich von der Ätherlösung und bringt den Rückstand in einen Scheidetrichter. Das Casein und die wässerige Flüssigkeit werden von der ätherischen Lösung getrennt und zur Entfernung des noch vorhandenen Fettes dreimal oder noch öfter mit Äther gewaschen. Darauf filtriert man das Casein ab, wäscht es mit Wasser aus und bestimmt seinen Stickstoffgehalt nach Kjeldahl. Das Filtrat vom Casein säuert man schwach mit Essigsäure an und erhitzt zum Sieden; das sich dabei abscheidende Albumin wird abfiltriert und darin ebenfalls der Stickstoff bestimmt.

3. Die Waterhouse'sche Probe. Dieses Verfahren wurde von dem Molkereiinstruktor C. H. Waterhouse in New-Hampshire zur Unterscheidung von Butter und Margarine ausgearbeitet, es wird aber von Chr. A. Crampton[2]) und A. E. Leach[3]) auch für den Nachweis von wiederaufgefrischter Butter empfohlen. Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß geschmolzene Butter beim Eintragen in warme Milch und darauf folgendes Abkühlen der letzteren sich innig mit der Milch vermischt, während dies bei Margarine und wiederaufgefrischer Butter nicht der Fall ist. Die Probe wird nach Ch. L. Parsons[4]) in folgender Weise ausgeführt:

50 ccm süße, gut gemischte Milch[5]) werden in einem Becherglase von 100 ccm Inhalt bis nahe zum Sieden erhitzt; darauf werden 5—10 g Butter hinzugegeben und mit einem dünnen Stäbchen — am besten mit einem solchen von Holz — umgerührt, bis das Fett geschmolzen ist. Das Becherglas wird darauf in eiskaltes Wasser gestellt und das Rühren fortgesetzt[6]), bis das Fett seinen Erstarrungspunkt erreicht hat. Liegt Margarine vor, so kann man nunmehr das Fett leicht mittels des Rührstabes zu einem Klumpen vereinigen, während dies bei natürlicher Butter nicht möglich ist, diese vielmehr im granulierten Zustande in der Milch verteilt bleibt. Mischungen von Margarine mit bis zu 25 % Butter, Schweinefett und Baumwollstearin (cottolene) verhalten sich ebenso wie Margarine.

---

[1]) In wiederaufgefrischter Butter des Handels wurde das Verhältnis 8,6 : 1 beobachtet.

[2]) Journ. Americ. Chem. Society 1903, 25, 358—366.

[3]) A. E. Leach, Food inspection and analysis. New York 1904 bei John Wiley & Sons. S. 447.

[4]) Journ. Americ. Chem. Society 1901, 23, 200.

[5]) Patrick (Farmer's Bulletin No. 131; vergl. A. E. Leach's Food inspection and analysis. New York 1904, S. 447) empfiehlt die Verwendung von vollständig oder teilweise entrahmter Milch und erhitzt nach der Zugabe der Butter zunächst bis zum Sieden.

[6]) Es ist nicht unbedingt erforderlich, ständig zu rühren, jedoch muß unbedingt einige Zeit vorher gerührt werden, ehe das Fett erstarrt.

Nach A. E. Leach unterscheidet sich bei dieser Probe wiederaufgefrischte Butter von natürlicher Butter dadurch, daß letztere nach der Abkühlung auf den Erstarrungspunkt des Fettes beim Rühren sich mit der Milch emulgiert, ohne dem Holzstäbchen anzuhaften, und nach der Unterbrechung des Rührens nur langsam an die Oberfläche der Flüssigkeit kommt, während wiederaufgefrischte Butter sich nicht emulgieren läßt, sondern bei der Unterbrechung des Rührens sich fast sofort in einer Schicht an der Oberfläche der Milch sammelt. Sie klumpt zwar nicht zusammen wie Margarine, zeigt jedoch Neigung, dem Holzstäbchen anzuhaften. Unter Umständen, z. B. wenn die Abkühlung zu schnell erfolgt, zeigt auch die wiederaufgefrischte Butter zuweilen die Eigenschaft, ähnlich wie Margarine zusammenzuklumpen, jedoch nicht in so ausgesprochenem Maße wie letztere.

C. Deguide, J. Graftiau und P. Hardy[1]) emulgieren 10 g Butter durch allmähliches Erhitzen bis auf 37,5° in einem Liter Magermilch und wollen durch dieses Verfahren fremde Fette sogar quantitativ in Butter bestimmen können. Oberhalb 37,5° (Körpertemperatur) verhält sich die Butter wie alle anderen Fette.

G. F. Patrick[2]) hat sich ebenfalls mit der Waterhouse'schen Probe beschäftigt und sie zum Nachweise von wiederaufgefrischter Butter, wie folgt, abgeändert:

100 ccm destilliertes Wasser werden in einem Becherglase von 2³/₄ Zoll (= 7 cm) Durchmesser bis etwas unter 50° erhitzt; darauf wird ein Teelöffel voll Butter hinzugefügt und bis zu ihrem Schmelzen gerührt. Die Temperatur wird dann genau bis auf 50° gesteigert und das Glas nun sofort in eine Schale gesetzt, welche 1 Liter Wasser von 12° C enthält. Der Inhalt des Becherglases wird mit einem Holzstäbchen 10 Minuten lang schnell gerührt, wobei von Minute zu Minute das Kühlwasser in der Schale mittels des Glases gut durchgemischt wird; nach 10 Minuten ist die Prüfung beendet. Bei diesem Verfahren zeigten alle wiederaufgefrischten Butterproben mit Ausnahme einer einzigen ein gleiches Zusammenklumpen wie Margarine, während natürliche Butter eine körnige Ausscheidung lieferte. Nur einzelne Butterproben, zu deren Herstellung angeblich pasteurisierter Rahm verwendet worden war, zeigten Klumpenbildung wie wiederaufgefrischte Butter, während bei anderen, angeblich aus sterilisiertem Rahm hergestellten Butterproben keine klumpige Ausscheidung eintrat.

4. Was nun die Beurteilung der Brauchbarkeit der vorgschlagenen Verfahren betrifft, so möchte ich zunächst darauf hinweisen, daß ich bezüglich der unter 2. und 3. aufgeführten Verfahren selbst keine Erfahrungen besitze; jedoch scheinen diese mir zum Teil wenig aussichtsvoll zu sein.

Ch. A. Crampton[3]) hat sich in einer späteren Arbeit eingehender mit der Untersuchung wiederaufgefrischter Butter beschäftigt und eine größere Anzahl von derartigen Proben auf ihr Verhalten im Polarisationsmikroskop, bei der „Löffelprobe“ und bei der Waterhouse'schen Probe vergleichend untersucht. Er fand, daß alle drei Verfahren nicht immer einwandfreie Ergebnisse liefern; für am zuverlässigsten hält er die Waterhouse'sche Probe.

---

[1]) Bull. de l'Association belge des chimistes 1902, **16**, 333—346; diese Zeitschrift 1903, **6**, 612—613.

[2]) Proceedings of the 20. Annual Convention of the Association of official Agricultural Chemists 1903. Herausgegeben von H. W. Wiley. Washington, Gouvernementsbuchhandlung 1904, S. 81–83; diese Zeitschrift 1905, **9**, 174—177.

[3]) Journ. Americ. Chem. Society 1903, **25**, 358—366; vergl. diese Zeitschrift 1904, **7**, 43—44.

Die amerikanischen Angaben beziehen sich anscheinend durchweg auf die Unterscheidung von natürlicher und wiederaufgefrischter Butter als solcher und in dieser Hinsicht wird m. E. auch die Untersuchung im Polarisationsmikroskope dem, der sich mit diesem Untersuchungsverfahren hinreichend vertraut gemacht hat, keine Schwierigkeiten bereiten. Anders liegen jedoch die Verhältnisse, wenn natürliche Butter nur mit mäßigen Mengen wiederaufgefrischter Butter vermischt wird, wie dies bereits oben bezüglich der sibirischen Butter erwähnt wurde.

Hier werden die meisten der angegebenen Untersuchungsverfahren uns mehr oder weniger im Stich lassen; am ehesten wird jedoch wahrscheinlich die Untersuchung im Polarisationsmikroskope zum Ziele führen, wenngleich bei ihrer Anwendung aus den oben (S. 36) angegebenen Gründen bei nur geringen Mengen polarisierender Krystalle Vorsicht in den Schlußfolgerungen geboten ist. Jedenfalls erscheint es wünschenswert, daß man auch bei uns dem Nachweis der wiederaufgefrischten Butter seine Aufmerksamkeit zuwendet und zunächst auch die Verfahren zu ihrem Nachweise einer kritischen Prüfung unterzieht. Da es schwierig sein wird, authentische Proben wiederaufgefrischter Butter aus dem Handel zum Vergleiche mit natürlicher Butter zu erhalten, so wird man sie sich zweckmäßig nach dem von A. Kraus (vergl. S. 30) angegebenen Verfahren selbst herstellen.

Zum Schlusse möchte ich nochmals darauf hinweisen, daß die meisten der für die Erkennung der wiederaufgefrischten Butter angegebenen Verfahren auf Eigenschaften der letzeren beruhen, die auch die Margarine besitzt, und daß daher in den meisten Fällen ein Schluß auf wiederaufgefrischte Butter nur dann gezogen werden kann, wenn aus der Untersuchung des Fettes hervorgeht, daß eine Verfälschung mit Margarine oder sonstigen Fremdfetten nicht vorliegt.

Diskussion.

Dr. Röhrig bemerkt dazu, daß in Leipzig die von der fraglichen Firma stammende Butter nicht deshalb beanstandet wurde, weil sie als verdorben befunden wurde, sondern wegen ihres auffälligen Säuregrades, der mit 1–2° nicht als normal anzusehen war und darauf hinwies, daß die Butter mit Soda behandelt worden war. Aus eigenem Interesse wurde nachgeforscht, ob auch andere Firmen solche wiederaufgefrischte Butter herstellen, und festgestellt, daß es viele ähnliche Firmen gibt und daß, wie es scheint, in Brüssel eine Zentralstelle besteht, von wo aus das Verfahren vertrieben wird.

Dr. Schwabe betont, daß wiederaufgefrischte Butter viel leichter verdirbt, als frische Butter.

Es folgt der Vortrag:

Über das Vorkommen von Arsen in Marmeladen.

Von

G. Rupp-Karlsruhe.

Zu Beginn dieses Jahres starben in einem Orte des badischen Oberlandes in einer Familie zwei Kinder im Alter von 2 und 5 Jahren, die unter den Erscheinungen eines Brechdurchfalles sehr rasch nacheinander erkrankt waren, so daß der behandelnde Arzt die Möglichkeit einer Vergiftung annahm und eine Sektion der Leichen empfahl.

Die gerichtsärztliche Leichenschau und Leichenöffnung ergab keinerlei Anhaltspunkte für die Todesursache, dagegen konnte bei der Leiche des 5-jährigen Kindes eine Hirnhautentzündung festgestellt werden. Bei dieser Sachlage hielt der Gerichtsarzt eine chemische Untersuchung der Leichenteile erforderlich und es wurden die in Betracht kommenden Organe und deren Inhalt an den Gerichtschemiker der Universität Freiburg eingesandt.

Nach dem Analysenbericht wurden dort in den eingesandten Leichenteilen Arsen und Kupfer nachgewiesen. Das Arsen ist nach Zerstörung der organischen Substanzen nach dem Verfahren von Fresenius und v. Babo und der Herstellung der Schmelze nach Meyer im Marsh'schen Apparate bestimmt worden und die Gesamtmenge der in den übersandten Leichenteilen enthaltenen Menge des Arsens wurde nach dem Arsenspiegel schätzungsweise auf etwa 0,4—0,6 mg Arsentrioxyd angegeben.

Nach den gemachten Erhebungen haben die beiden Kinder vor und während ihrer Erkrankung kleine Mengen von Weihnachtskonfekt (buntes Schaumkonfekt) gegessen und an drei Abenden Marmelade (Mus) auf Brot gestrichen erhalten, so daß der Verdacht rege wurde, der Arsenbefund der Leichenteile könnte durch den Genuß arsen- und kupferhaltiger Konditoreiwaren bezw. Marmelade verursacht worden sein. Es wurden dann die im Hause der Verstorbenen noch vorhandenen Konditoreiwaren und Marmelade, sowie größere Proben von der gleichen Marmelade von den Lieferanten erhoben und ebenfalls an den Gerichtschemiker nach Freiburg eingesandt. Die Untersuchung ergab, daß in etwa 300 g Marmelade schätzungsweise nach der Stärke des Arsenspiegels etwa 0,2 mg Arsentrioxyd und Spuren von Kupfer enthalten waren; das Schaumkonfekt erwies sich als frei von Arsen und anderen giftigen Bestandteilen. Die Untersuchung der Konditoreiwaren und der Marmelade wurde nach der gleichen Methode wie jene der Leichenteile ausgeführt, gewichtsanalytische Bestimmungen des Arsen- und Kupfergehaltes konnten weder in den Leichenteilen noch in der Marmelade ausgeführt werden.

Auf Grund dieses Befundes haben sich die Staatsanwaltschaft und das betreffende Bezirksamt veranlaßt gesehen, am Orte der verstorbenen Kinder sowie im ganzen Bezirk Marmeladeproben verschiedenen Ursprunges zu erheben und dieselben an die mir unterstellte Anstalt zur Untersuchung auf Arsen und Kupfer einzusenden.

Die recht zeitraubende und umständliche Untersuchung von 28 Proben Marmelade wurde unter Beobachtung der erforderlichen Vorsichtsmaßregeln nach dem gleichen Verfahren ausgeführt, welches der Gerichtschemiker in Freiburg zur Untersuchung der Leichenteile und der ihm übersandten Marmelade eingeschlagen hatte. Zur Untersuchung wurden Mengen von 100—300 g Marmelade verwendet.

Ich erhielt hierbei bei 15 Marmeladeproben nach dem Verfahren von Marsh schwache braune Anflüge, die sich als Arsenspiegel zu erkennen gaben und die, wie ich auch begutachtete, auf das Vorhandensein von minimalen Spuren von Arsen in den fraglichen Marmeladen hindeuten.

Eine schätzungsweise Angabe der Menge des Arsens unterließ ich in meinem Gutachten absichtlich, da meiner Ansicht nach diese Arsenbestimmungen, auch die weiter ausgebildeten Verfahren zum Nachweis von Arsen von Marsh-Strzyzowski, Lockemann u. a. als quantitativ nicht angesehen werden können und da ich denselben bei der gerichtlichen Analyse, wie namentlich bei der gesundheitspolizeilichen Kontrolle der Nahrungs- und Genußmittel sowie Gebrauchsgegenstände einen ausschlaggebenden Wert nicht beilegen kann.

In dieser Beziehung teile ich die Ansicht Baumert's, daß die genannten Methoden zum Nachweis von Arsen wegen ihrer übergroßen Empfindlichkeit und in Anbetracht der „Allgegenwart des Arsens" nicht bloß ungeeignet, sondern direkt gefährlich sind.

Spuren von Kupfer waren in 10 Marmeladeproben nachweisbar.

Neben der Prüfung der Marmeladen nach dem Verfahren von Marsh wurden dieselben nach der auf Grund des Gesetzes vom 5. Juli 1887 vom Reichskanzler unterm 10. April 1888 amtlich bekannt gemachten Anleitung für die Untersuchung von Farben, Gespinsten und Geweben (II. Fruchtgelees usw.) auf Arsen und Zinn untersucht. Nach dieser Methode konnte ich in keiner der fraglichen Marmeladeproben Arsen nachweisen.

Was nun das Vorkommen von Spuren von Arsen in den fraglichen Leichenteilen und Marmeladen betrifft, so ist bekanntlich die Verbreitung so geringer Mengen von Arsen in der Natur eine allgemeine.

Nach den Mitteilungen von A. Gautier sind Spuren von Arsen im Fleische sämtlicher Säugetiere und Fische, in den Pflanzen und in vielen Lebensmitteln enthalten. Bertrand fand Spuren von Arsen in allen Geweben der von ihm untersuchten Tiere, so daß er die Ansicht aussprach, Arsen sei, wie Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel und Phosphor ein Bauelement des Protoplasmas.

Wenn auch von anderen Forschern diese Ergebnisse teilweise angezweifelt worden sind, so haben neuere Arbeiten doch ergeben, daß das Vorkommen geringer Mengen von Arsen auch in der organischen Natur viel mehr verbreitet ist, als man bisher angenommen hat. Nach Gibbs und James können in Wein und Bier, wenn dieselben nicht schon Spuren von Arsen durch die Verwendung von Zucker, Stärkezucker oder Invertzucker zu ihrer Herstellung enthalten, Spuren von Arsen dadurch gelangen, daß die Reben mit arsenhaltigen Lösungen zur Vertilgung von Schädlingen bespritzt werden, oder daß Fässer und andere Behälter zur Aufbewahrung dieser Genußmittel mit Schwefel, der fast stets arsenhaltig ist, eingeschwefelt werden.

Im vorliegenden Falle dürfte der Arsengehalt der untersuchten Marmeladen auf die Verwendung von Stärkesirup, der in allen den Proben, die schwache Arsenanflüge gaben, enthalten war, zurückzuführen sein.

Auf das Vorkommen von geringen Mengen von Arsen im Kartoffelsirup hat schon der Präsident des Kaiserlichen Gesundheitsamtes in einem Bericht vom 9. Juli 1902, die Verwendung von Kartoffelsirup bei der Herstellung von Nahrungsmitteln betreffend, hingewiesen mit dem Bemerken, daß derselbe auf die Verwendung unreiner Mineralsäuren bei der Herstellung von Kartoffelsirup zurückzuführen sei, daß die beobachteten Mengen von Arsen aber so geringe seien, daß sie als hygienisch unbedenklich angesehen werden könnten. Das Vorhandensein geringer Mengen von Kupfer in den von mir untersuchten Marmeladen läßt sich leicht dadurch erklären, daß beim Einkochen der Marmeladen in Kupferkesseln oder in mangelhaft verzinnten Kesseln von den organischen Säuren der Früchte Spuren von Kupfer gelöst werden.

Solchen geringen Mengen von Kupfer, wie sie beim Genuß derartiger Marmelade in Betracht kommen, können aber nach den bisherigen Erfahrungen gesundheitsschädigende Wirkungen nicht zukommen.

Nach meinem Dafürhalten muß es als ausgeschlossen gelten, daß durch den Genuß von Marmeladen, wie den in Frage stehenden, die einen so minimalen Gehalt an Arsen aufweisen, die menschliche Gesundheit gefährdet werden kann, insbesondere

wenn man die Mengen von Marmelade, die bei dem täglichen Genuß üblich sind, in Betracht zieht und wenn man ferner bedenkt, daß die höchste Einzelgabe von Arsentrioxyd 0,005 g und die höchste Tagesgabe für Erwachsene 0,02 g beträgt, und daß nach eingetretener Gewöhnung unter Umständen noch sehr viel höhere Gaben ohne Schaden ertragen werden.

Immerhin dürfte es sich empfehlen, bei der Kontrolle des Verkehrs mit Lebensmitteln, dem Arsengehalt der Marmeladen einige Aufmerksamkeit zu schenken und beim Vorhandensein von geringen hygienisch unbedenklichen Mengen von Arsen, die auftraggebenden Behörden, um eine Beunruhigung und Schädigung der Marmeladenindustrie zu verhüten, über das weitverbreitete Vorkommen geringer Mengen dieses Elementes in der Natur zu unterrichten.

Schluß der ersten Sitzung um 4 Uhr.

Der Großh. Badedirektor, Herr Geh. Baurat Dr. Eser erläuterte sodann an Hand von Plänen und Zeichnungen die Badeeinrichtungen Nauheims, die darauf unter seiner liebenswürdigen Führung besichtigt wurden.

Abends 7 1/2 Uhr fand ein gemeinsames Mahl im Sprudelhotel statt.

---

2. Sitzung.

Samstag, den 30. Mai 1908.

Um 8 Uhr findet ein geschlossene Sitzung statt.

Der Vorsitzende, Geh. Regierungsrat Professor Dr. J. König-Münster, eröffnet um 9 Uhr die 2. Sitzung und teilt mit, daß in der vorhergegangenen geschlossenen Sitzung die vom Ausschusse vorgeschlagenen Änderungen der Satzungen angenommen worden seien, die nunmehr folgende Fassung haben:

Satzungen der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker.

§ 1.

Die am 26. Mai 1883 gegründete „Freie Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie" setzt ihre Tätigkeit vom 1. Januar 1902 ab fort als „Freie Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker".

§ 2.

Die „Freie Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker" bezweckt die Förderung der Untersuchung und Beurteilung der Nahrungs- und Genußmittel und Gebrauchsgegenstände sowie verwandter Gebiete der angewandten Chemie vom chemischen und hygienischen Standpunkte aus.

§ 3.

Die in § 2 ausgesprochenen Ziele der Freien Vereinigung sollen erstrebt werden:

a) Durch Versammlungen, die mindestens einmal im Jahre stattfinden;
b) durch Vorträge, Referate und experimentelle Forschungen;
c) durch Prüfung und Vereinbarung von Untersuchungs- und Beurteilungsverfahren;
d) durch Anträge bei den Staats- und Gemeindebehörden betreffs zweckmäßiger Ausführung der Lebensmittelüberwachung und der auf Nahrungs- und Genußmittel sowie Gebrauchsgegenstände sich beziehenden Verordnungen und gesetzlichen Bestimmungen;
e) durch Vertretung der Standesinteressen der Nahrungsmittelchemiker.

§ 4.

Mitglieder der „Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker" können werden staatlich geprüfte Nahrungsmittelchemiker sowie Vertreter anderer Wissenschaften, die an der Förderung der Untersuchung und Beurteilung der Lebensmittel im Sinne des § 2 teilnehmen. Die Anmeldung zum Beitritt hat durch ein Mitglied beim Geschäftsführer zu erfolgen. Die Mitglieder haben Sitz und Stimme bei den Versammlungen sowie aktives und passives Wahlrecht. Sie erhalten die Versammlungsberichte kostenlos.

Die Ehrenmitgliedschaft kann auf einstimmig beschlossenen Antrag des Ausschusses durch die Hauptversammlung verliehen werden.

§ 5.

Die Geschäfte der „Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker" führt ein aus 15 Mitgliedern bestehender Ausschuß, der auf drei Jahre von der Hauptversammlung gewählt wird, ebenso 15 Stellvertreter für diese auf die gleiche Dauer. Die Wahl ist geheim; Wiederwahl ist zulässig. Dieser geschäftsführende Ausschuß wählt aus seiner Mitte den Vorstand, bestehend aus fünf Mitgliedern, dem Vorsitzenden, zwei stellvertretenden Vorsitzenden, dem Schriftführer und dem Geschäftsführer. Der Vorstand übernimmt die Vertretung unter den Mitgliedern, sowie anderen Körperschaften gegenüber im Einvernehmen mit dem Ausschusse. Der Ausschuß ist verpflichtet mindestens einmal im Jahre zu einer Sitzung zusammenzutreten zum Zwecke der Vorbereitung der Hauptversammlung, der Erörterung fachwissenschaftlicher Fragen, innerer Angelegenheiten u. s. w.

Der Ausschuß entscheidet über die Aufnahme von Mitgliedern; zur Aufnahme ist die Zustimmung von mindestens zehn Ausschußmitgliedern erforderlich. Im Falle der Ablehnung eines angemeldeten Mitgliedes steht dem Abgewiesenen das Recht der Beschwerde an die Hauptversammlung zu, die mit Zweidrittel-Mehrheit der anwesenden Mitglieder entscheidet.

§ 6.

Mitglieder können auf Antrag eines Mitgliedes ausgeschlossen werden, wenn Handlungen vorliegen, die das Ansehen und die Bestrebungen der Freien Vereinigung zu schädigen geeignet sind. Hierüber entscheidet der Ausschuß in einer Sitzung nach vorheriger Untersuchung durch eine vom Vorsitzenden zu ernennende Kommission, mit Zweidrittel-Mehrheit der anwesenden Ausschußmitglieder. Der Name des Ausgeschlossenen wird darauf in der Mitgliederliste gestrichen und ihm davon Mitteilung gemacht. Auch hier steht dem Ausgeschlossenen das Recht der Berufung an die Hauptversammlung zu, die mit Zweidrittel-Mehrheit der anwesenden Mitglieder entscheidet.

§ 7.

Der Austritt erfolgt durch schriftliche Erklärung beim Geschäftsführer. Erfolgt die Austrittserklärung nach dem 1. März, so ist der Beitrag für das laufende Jahr voll zu entrichten.

§ 8.

Der Jahresbeitrag ist für jedes Mitglied 10 Mark. Die Beiträge sind an den Geschäftsführer einzuzahlen. Dieser hat das Recht, Beiträge, die bis 1. März nicht eingezahlt sind, durch Postauftrag zu erheben. Mitglieder, die trotz wiederholter Mahnung ihren Beitrag nicht entrichten, haben den Ausschluß zu gewärtigen. Mitglieder, die nach dem 1. Juli eintreten, zahlen erst vom nächsten Jahre an Beitrag.

§ 9.

Dem Ausschusse steht das Recht zu, im Interesse der Förderung der Vereinstätigkeit entsprechende Sachverständige zu den Ausschußsitzungen und anderen Gelegenheiten zuzuziehen, sowie Mitglieder der Vereinigung zu Versammlungen und Beratungen anderer Vereine oder Körperschaften mit verwandtem Wirkungskreis im In- und Auslande zum Zwecke der Förderung der in § 2 ausgesprochenen Bestrebungen zu entsenden.

§ 10.

Die maßgebenden Bekanntmachungen und Veröffentlichungen erfolgen zurzeit durch das Vereinsorgan „Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel".

Der Vorsitzende macht ferner die Mitteilung, daß folgende Herren als stellvertretende Ausschußmitglieder gewählt wurden:

Prof. Dr. Mayrhofer-Mainz	für	Beckurts.
Dr. Süß-Dresden	„	Beythien.
Dr. Schwarz-Hannover	„	Bömer.
Dr. Lührig-Breslau	„	v. Buchka.
Wolfrum-Bremen	„	Farnsteiner.
Dr. Krug-Speyer	„	Halenke.
Dr. Schumacher-Aachen	„	Heckmann.
Prof. Dr. Kulisch-Colmar	„	König.
Dr. Baier-Berlin	„	Juckenack.
Prof. Dr. Neufeld-München	„	Mai.
Prof. Dr. v. Raumer-Erlangen	„	Medicus.
Dr. Reese-Kiel	„	Reinsch.
Dr. Bujard-Stuttgart	„	Röttger.
Prof. Rupp-Karlsruhe	„	Sendtner
Schlegel-Nürnberg	„	Spaeth.

Schließlich teilt er mit, daß eine besondere „Kommission zur Förderung der wirtschaftlichen Interessen der Nahrungsmittelchemiker" unter dem Vorsitz von Herrn Direktor Dr. J. Heckmann-Elberfeld gegründet wurde. Auch soll die Bildung einer Unterstützungskasse und die Anbahnung von Vergünstigungen bei Lebens-, Unfall- und Haftpflichtversicherung in Aussicht genommen werden.

Die Bekanntgabe der zur Aufnahme vorgeschlagenen Mitglieder soll von jetzt an durch das Vereinsorgan, die „Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel" erfolgen. Etwaige Einwendungen gegen die Aufnahme sind innerhalb 4 Wochen nach dem Erscheinungstage der Zeitschrift dem Vorsitzenden anzuzeigen.

Dr. Mai erstattet darauf Bericht über die Kasse, woraus hervorgeht, daß das Jahr 1907 mit einem Ausgleich von 3415,63 M abschließt.

Einnahmen:	ℳ	Ausgaben:	ℳ
Saldo-Vortrag vom 1. Januar 1907	1142,77	Versammlungsbericht 1907	478,30
Einnahmen aus Mitgliederbeiträgen	2238,01	Geschäftsführer	250,00
Für verkaufte Berichte	2,20	Schreibgebühren	100,00
Storno einer Rechnung	32,65	Drucksachen	190,50
		6. Jahresversammlung	53,90
		Reisekosten	1490,35
		Porti	328,65
		Statistik der Anstalten	288,30
		Kleine Spesen	31,33
		Vortrag auf 1908	204,30
	ℳ 3415,63		ℳ 3415,63

Der Vorsitzende gibt bekannt, daß die Kassenbücher von den Herren Prof. Spaeth und Prof. Juckenack geprüft und richtig befunden wurden, und bittet, dem Geschäftsführer Entlastung zu erteilen, wogegen kein Widerspruch erhoben wird.

Er teilt ferner mit, daß die Freie Vereinigung zur Zeit 2 Ehrenmitglieder und 402 Mitglieder hat. Neu eingetreten sind im vergangenen Jahre 36, ausgetreten 14, gestorben 2 Mitglieder, nämlich Professor Luber in Augsburg und Hofrat Dr. Wacker in Ulm. Die Anwesenden erheben sich zum Andenken an die Verstorbenen von den Sitzen.

Als Ort für die 8. Hauptversammlung wird vom Ausschusse Heidelberg vorgeschlagen.

Es folgt der Vortrag:

Über den Wassergehalt der Margarine.

Von

A. Beythien-Dresden.

In Übereinstimmung mit den Veröffentlichungen von Reinsch[1]) und Buttenberg[2]) hat auch die regelmäßige Untersuchung der von der Dresdener Wohlfahrtspolizei entnommenen Margarine-Proben die unerfreuliche Tatsache zutage gefördert, daß der Wassergehalt dieses für die Ernährung der minder bemittelten Bevölkerungsklasse außerordentlich wichtigen Speisefettes im Laufe der Jahre immer höher geworden ist. Während früher Wassergehalte von mehr als 12 % zu den größten Seltenheiten gehörten, und in dem I. Bande von König's „Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel" gar nur ein Durchschnitt von 9,07 % angegeben wird, haben wir während der allwöchentlich vorgenommenen Revisionen zahlreiche Margarinesorten mit 13, 14 und 15 %, ja in vereinzelten Fällen sogar solche mit mehr als 16 bis zu 23 % Wassergehalt hinauf angetroffen. Bei 110 Margarineproben, welche 42 verschiedenen Fabrikmarken angehörten, stellten sich die Wassergehalte wie folgt:

Wassergehalt	Zahl der Proben	Wassergehalt	Zahl der Proben
6—7 %	1 = 0,9 %	13—14 %	31 = 28,2 %
7—8 „	— = —	14—15 „	19 = 17,3 „
8—9 „	2 = 1,8 „	15—16 „	6 = 5,5 „
9—10 „	9 = 8,2 „	16—17 „	— = —
10—11 „	15 = 13,6 „	17—18 „	2 = 1,8 „
11—12 „	13 = 11,8 „	18—19 „	1 = 0,9 „
12—13 „	9 = 8,2 „	über 19 „	2 = 1,8 „

Die 5 wasserreichsten Proben enthielten 17,25 %, 17,60 %, 18,00 %, 20,03 %, und 22,49 % Wasser, die letzteren außerdem noch 3,80 % Nichtfett, sodaß für Fett nur 73,71 % übrigblieben. Der durchschnittliche Wassergehalt aller Proben betrug 12,24 %.

Nicht uninteressant erscheint nun die auch bereits von Buttenberg gemachte Beobachtung, daß die einzelnen Fabrikmarken eine bemerkenswerte Konstanz der

---

1) Berichte des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Altona für 1906 und 1907.

2) Diese Zeitschrift 1907, 13, 542.

Zusammensetzung aufweisen. So schwankte der Wassergehalt von 10 Proben einer und derselben Sorte, welche hier mit A bezeichnet werden möge, nur um 2 %, nämlich zwischen 9 und 11 %. 5 Proben einer Marke B enthielten 11—13 %, 8 Proben einer Marke C, 13 Proben einer Marke D, 7 Proben einer Marke E und 8 Proben einer Marke F 13—15 % Wasser. Die Innehaltung einer bestimmten Zusammensetzung scheint also keine besonderen Schwierigkeiten darzubieten, und vergleicht man damit die weitere Tatsache, daß die 3 Proben mit den höchsten Wassergehalten einer und derselben Fabrik und die beiden Proben mit den nächsthöheren Gehalten einer anderen Firma entstammten, so könnte man fast auf den Gedanken kommen, daß es sich hier nicht um Zufälligkeiten, sondern um absichtliche Versuche zur Erlangung eines kleinen Nebenverdienstes handelt. Nun wird man vielleicht einwenden, daß hier nur vereinzelte Ausnahmefälle vorliegen, sodaß es sich nicht erst verlohnt, darüber besonders zu verhandeln. Aber die Erfahrungen der letzten Jahre lehren doch, daß jeder ähnliche Versuch eines einzigen Fabrikanten die Konkurrenz zur Nachahmung begeistert, und zwingen daher die Vertreter der amtlichen Nahrungsmittelkontrolle, der systematischen Wertverminderung eines so wichtigen Massenkonsumartikels, wie die Margarine einer ist, beizeiten entgegenzutreten. Sobald der Stein erst einmal ins Rollen gekommen ist, kann er nicht mehr aufgehalten werden, und wenn irgendwo, so heißt es in der Nahrungsmittelkontrolle: Principiis obsta! zu Deutsch: Verhindere das Entstehen neuer „Handelsgebräuche“!

Der Beanstandung stark wasserhaltiger Margarine halten die Fabrikanten und ihre Sachverständigen den Einwand entgegen, daß es keine gesetzlichen Vorschriften über den zulässigen Wassergehalt der Margarine gebe, und daß insbesondere die für Butter erlassenen Bestimmungen des Bundesrats vom 1. März 1902 für Margarine keine Geltung haben. Das ist gewiß richtig, aber sicher bedarf es doch keines Beweises, daß es nicht gänzlich in das Belieben der Fabrikanten gestellt ist, wieviel von diesem wertlosen Stoffe sie der Margarine zusetzen wollen. Andernfalls müßte man ja mit der Möglichkeit rechnen, daß Proben, die zu $^1/_3$ oder gar der Hälfte aus Wasser bestehen, in den Verkehr gelangten, und daß die Sache so nicht liegt, ist wohl selbst für den größten Gegner der amtlichen Nahrungsmittelkontrolle ohne weiteres klar. Bleiben doch nach § 20 des Margarinegesetzes die Vorschriften des Nahrungsmittelgesetzes unberührt, d. h. es ist verboten, die Margarine unter Abweichung von dem Begriffe der normalen Beschaffenheit durch Zusatz wertloser Stoffe zu verschlechtern. Auf Grund dieser Überlegung vermag ich auch nicht die skeptische Auffassung Buttenberg's zu teilen, welcher hier wie bei der Butter den Erlaß einer besonderen Verordnung für erforderlich erachtet. Vielmehr bin ich überzeugt, daß das Nahrungsmittelgesetz zur Bekämpfung übermäßig wasserhaltiger Margarine völlig ausreicht. Daß das gleiche Vorgehen bei Butter früher scheiterte, lag an dem Umstande, daß die Sachverständigen sich über den Begriff der normalen Beschaffenheit nicht einigen konnten. Die normale Beschaffenheit der Margarine leitet sich aber ohne weiteres aus der geschichtlichen Tatsache ab, daß dieses Speisefett als ein besonders haltbarer Ersatz für Butter erfunden worden ist und schon aus diesem Grunde immer weniger Wasser als Butter enthalten hat. Vielleicht wird es gewisse Schwierigkeiten darbieten, einen bestimmten Zahlenausdruck für diesen Mindergehalt an Wasser gegenüber normaler Butter zu finden. Die Handelskammer zu München-Gladbach hat z. B. für die 2. Auflage des sog. Nahrungsmittelbuchs der Fabrikanten und Händler eine Höchstgrenze von 15 % vorgeschlagen, andere werden auch diese Zahl möglicherweise noch

zu hoch finden. Aber darüber dürfte Einstimmigkeit bestehen, daß ein Wassergehalt von mehr als 16 % bei gesalzener Margarine unter allen Umständen auf Grund des Nahrungsmittelgesetzes zu beanstanden ist. Vor Einleitung einer strafrechtlichen Verfolgung hat das Wohlfahrtspolizeiamt die Dresdener Handelskammer von dieser Auffassung der Rechtslage in Kenntnis gesetzt, und in einer hierauf von der Handelskammer einberufenen Versammlung haben sich sämtliche Vertreter der nach Dresden liefernden Margarinenfabriken zustimmend geäußert. Außerdem hat die Vereinigung Deutscher Margarinefabrikanten zur Wahrung der gemeinsamen Interessen (mit dem Sitze in Cöln) nicht nur ihre eigenen Mitglieder, sondern alle deutschen Margarinefabrikanten benachrichtigt, daß sie gegen die Erzeugung wasserreicher Margarine strafrechtliches Einschreiten beantragen werde.

Zur Herbeiführung eines gleichmäßigen Vorgehens von seiten der amtlichen Nahrungsmittelkontrolle schlage ich daher die Annahme des Leitsatzes vor:

Der Wassergehalt gesalzener Margarine darf 16 %, derjenige ungesalzener Margarine 18 % nicht übersteigen.

Daran schließt sich der Vortrag:

Der Wassergehalt der Margarine im Jahre 1907.

Von

P. Buttenberg.

Mitteilung aus dem staatlichen Hygienischen Institut zu Hamburg.

Über den Vertrieb von stark wasserhaltiger Margarine habe ich bereits früher [1]) eine Mitteilung gemacht und dabei einige statistische Angaben über den Wassergehalt der im Gebiete der hamburgischen Nahrungsmittelkontrolle entnommenen Proben veröffentlicht. Diese Erhebungen sind im Jahre 1907 fortgesetzt. Von den eingegangenen 478 Margarineproben ist bei 222 der Wassergehalt gewichtsanalytisch bestimmt worden. Der Wassergehalt der Margarine ist stets in der Centrifuge vorgeprüft. Die gewichtsanalytischen Bestimmungen sind dagegen nur bei solchen Proben ausgeführt, welche aus einer besonderen Veranlassung (Revision von Fabriken und Fabrikniederlagen, Lieferungen für Behörden und dergl.) entnommen sind und außerdem überall dort, wo man nach dem Ausfall der Vorprüfung einen höheren Wassergehalt erwarten mußte. In der nachfolgenden Zusammenstellung sind die einzelnen Fabriken wieder mit den früher verwendeten Nummern bezeichnet worden. Neu hinzugekommen sind die Fabriken No. 18—22. Um einen Vergleich mit den Befunden von 1906 zu erleichtern, sind die Ergebnisse von 1906 — Gesamtzahl und Anzahl der Proben mit über 16 % Wasser — in Klammern beigefügt. Aus der neuen Zusammenstellung ist auch der Sitz der in Frage kommenden Fabriken zu ersehen:

[1]) Diese Zeitschrift 1907, 13, 542—544.

Gewichtsanalytische Wasserbestimmungen in Margarine 1907.

Herkunft. Fabrik No.	Sitz der Fabrik	Anzahl der gewichtsanalytisch untersuchten Proben			Wassergehalt		
		Gesamt-	mit unter 16% Wasser	mit über 16% Wasser	Niedrigst	Höchst	Mittel
1	Rheinland und Westfalen	22 [25]	19	3 [8]	8,40 %	17,10 %	14,30 %
2	„ „ „	42 [26]	36	6 [12]	10,25 „	21,00 „	14,96 „
3	Schleswig-Holstein . .	11 [9]	8	3 [5]	11,90 „	19,60 „	15,46 „
4	„ „ „	— [4]	—	— [—]	—	—	—
5	„ „ „	32 [31]	18	14 [11]	12,90 „	20,26 „	16,08 „
6	Hamburg	3 [3]	3	— [—]	9,70 „	13,00 „	11,03 „
7	Schleswig-Holstein . .	11 [4]	7	4 [2]	12,95 „	19,80 „	15,67 „
8	Hamburg	16 [10]	14	2 [—]	11,45 „	19,50 „	13,38 „
9	Rheinland und Westfalen	— [4]	—	— [—]	—	—	—
10	„ „ „	15 [5]	7	8 [3]	13,87 „	17,60 „	15,74 „
11	„ „ „	2 [3]	1	1 [—]	14,90 „	16,80 „	15,85 „
12	Hannover	— [5]	—	— [1]	—	—	—
13	„	4 [4]	3	1 [—]	13,00 „	16,60 „	14,65 „
14	Rheinland und Westfalen	— [2]	—	— [—]	—	—	—
15	Hamburg	1 [2]	1	— [—]	10,10 „	10,10 „	10,10 „
16	Rheinland und Westfalen	5 [4]	5	— [—]	12,00 „	15,80 „	13,59 „
17	„ „ „	4 [1]	4	— [—]	9,15 „	10,57 „	9,88 „
18	Hamburg	11	10	1	9,30 „	16,40 „	13,75 „
19	Rheinland und Westfalen	12	6	6	7,45 „	19,90 „	15,90 „
20	Lübeck	5	4	1	11,60 „	18,00 „	14,26 „
21	Hessen-Nassau	1	1	—	12,06 „	12,06 „	12,06 „
22	Hannover	1	1	—	9,00 „	9,00 „	9,00 „
23	Schlesien	1	1	—	11,23 „	11,23 „	11,23 „
24	„	1	1	—	7,18 „	7,18 „	7,18 „
25	Schleswig-Holstein . .	3	3	—	11,40 „	14,00 „	12,76 „
26	Hamburg	2	2	—	14,99 „	15,11 „	15,05 „
—	Unbekannt	17 [6]	16	1 [1]	13,40 „	16,50 „	14,80 „
	Im ganzen	222 [148]	171	51 [43]	7,18 %	21,00 %	14,75 %

Beim Vergleich der Befunde von 1906 und 1907 ist zu erkennen, daß eine wesentliche Besserung der Verhältnisse nicht eingetreten ist, und daß es dringend notwendig erscheint, den Wassergehalt der Margarine auf dem Wege der Verordnung festzulegen.

Die hiesige Polizeibehörde, welche regelmäßig die für ihre Anstalten zu kaufende Margarine in unserm Institute untersuchen läßt, hat auf unser Anraten hin in den Submissionsbedingungen für Margarinelieferung die Forderung aufgestellt: „Die Höhe des Fett- und des Wassergehaltes muß den für Butter erlassenen gesetzlichen Bestimmungen entsprechen“. Auch andere hiesige staatliche Betriebe sind durch das Medizinalkollegium darauf aufmerksam gemacht, in ähnlicher Weise bei der Auswahl der anzuschaffenden Ware zu verfahren.

In bezug auf gesetzliche Regelung der in Betracht kommenden Frage ist zu bemerken, daß nach Balleine[1]) 1905 in England eine parlamentarische Kommission

[1]) Compte-Rendu du III. Congrès International de Laiterie La Haye-Scheveningen 1907, S. 45.

beantragt hat, Margarine mit über 16 % Wasser zu verbieten, und daß nach dem am 1. Januar 1908 in Kraft getretenen englischen Butter- und Margarine-Gesetze eine dahingehende Bestimmung erlassen worden ist.

Diskussion:

Prof. Rupp macht darauf aufmerksam, daß in Süddeutschland fast ausschließlich ungesalzene Margarine vorkommt.

Dr. Reinsch bemerkt gegenüber der Äußerung Beythien's, daß entgegen seinen und den Beobachtungen von Dr. Buttenberg Margarine mit einem Wassergehalt von über 16 % nicht häufig vorkomme, daß im letzten Jahre in Altona 20 % der untersuchten Margarineproben mehr als 16 % Wasser enthielten. Auch er halte es für richtig, daß eine gesetzliche Regelung der Frage des Wassergehaltes der Margarine angestrebt werde, da er sich mit Rücksicht auf die bei der Butter in früheren Jahren gemachten Erfahrungen von einem gerichtlichen Vorgehen keinen allzugroßen Erfolg verspreche.

Dr. Sendtner hält den von Beythien vorgeschlagenen Leitsatz für nicht empfehlenswert, da hierbei nur Streichmargarine, d. h. das Ersatzmittel für Butter berücksichtigt sei. Es gebe aber bekanntlich auch Margarine, die als Ersatzmittel für Butterschmalz diene, die nur Spuren Wasser enthält. Sollten nun 16—18 % Wasser bei Margarine nachgelassen werden, so könne der Fabrikant solcher als Ersatzmittel für Butterschmalz dienenden Margarine dieser ohne Beanstandung große Wassermengen zusetzen. Es wäre das genau der gleiche Fall, wie wenn dem Schweinefett 16—18 % Wasser beigemengt würden; das sei aber eine Verfälschung. Er schlägt deshalb vor zu sagen: „Der Wassergehalt, der als Ersatzmittel für die Butter bestimmten Margarine (Streichmargarine) darf bei gesalzener . . . . . u. s. w."

Dr. Ambühl führt aus, daß in der Schweiz die Frage des zulässigen Wassergehaltes der Margarine durch gesetzliche Vorschriften geregelt sei. Das neue schweizerische Lebensmittelgesetz verlange für Butter mindestens 82, für Margarine, sogen. Süßrahm- oder Streichmargarine, dagegen 85 % Fettgehalt. Der Wassergehalt der in der Schweiz im Verkehr befindlichen Margarine halte sich zwischen 10 und 12 %.

Dr. Juckenack stimmt Dr. Beythien zu; es sei lediglich zu prüfen, wie die Normalware beschaffen ist. Es liege darüber eine reichsgerichtliche Entscheidung vor.

Dr. Beythien hält die gegen seinen Leitsatz vorgebrachten Bedenken für nicht berechtigt. Das Rufen nach Sondergesetzen sei bedenklich und man solle mit dem Nahrungsmittelgesetz auszukommen suchen. Schmelzmargarine sei eine ganz andere Ware, die normalerweise nahezu wasserfrei sei.

Prof. Rupp betont ebenfalls, daß zwischen Streich- und Schmelzmargarine zu unterscheiden sei.

Dr. Farnsteiner bittet von einer Abstimmung über den Leitsatz von Beythien, dem er in sachlicher Hinsicht zustimme, abzusehen oder die Abstimmung auf nächstes Jahr zu verschieben. Er stehe wie Reinsch und Buttenberg auf dem Standpunkte, daß die Frage zweckmäßiger durch Verordnung als durch Einschreiten auf Grund des Nahrungsmittelgesetzes zu lösen sei. Da er sich durch Zustimmung zu dem Leitsatze Beythien's nicht auf die vorgeschlagene Art des Vorgehens festlegen wolle, werde er sich gegebenenfalles der Abstimmung enthalten.

Dr. Buttenberg fragt an, ob Dr. Beythien schon eine Margarine mit zu hohem Wassergehalte auf Grund des Nahrungsmittelgesetzes beanstandet und gerichtliche Verurteilung erzielt habe.

Dr. Bömer weist darauf hin, daß auch ungesalzene Streichmargarine im Handel vorkomme, da solche in einigen Gegenden von den Bäckern verlangt werde.

Dr. Beythien wünscht, daß Grundlagen für ein gemeinsames Vorgehen gewonnen werden.

Dr. Heckmann bittet über den Leitsatz Beythien's heute schon abstimmen zu wollen, weil es für die praktische Margarinekontrolle von Wichtigkeit sei, sich auf einen Beschluß der 7. Hauptversammlung der „Freien Vereinigung" stützen zu können.

Dr. Beythien zieht seinen Leitsatz zurück und gibt ihm dafür folgende Fassung: „Der Wasser- und Fettgehalt der als Ersatzmittel für Butter bestimmten Margarine (Streichmargarine) muß den für Butter erlassenen gesetzlichen Vorschriften entsprechen."

Der Vorsitzende bittet hierüber abzustimmen. (Angenommen.)

Es folgt der Vortrag von E. Baier:

Über den Nachweis und die Beurteilung von Zuckerkalkzusatz zu Milch und Rahm.

Von

E. Baier und **P. Neumann.**

Mitteilung aus dem Nahrungsmitteluntersuchungsamte der Landwirtschaftskammer für die Provinz Brandenburg.

Die Zahl solcher Fälschungsmittel, welche der Milch zur Frischerhaltung und zur Verleihung des Anscheins besserer Beschaffenheit zugesetzt werden, hat sich neuerdings um den sogen. „Zuckerkalk" vermehrt. Während für die Frischerhaltung schon mehrere und kräftiger als Zuckerkalk wirkende Substanzen, wie Soda, Natriumcarbonat benutzt und auch öfter in Milch und Rahm nachgewiesen wurden, sind Stoffe zur Vortäuschung größeren Fettreichtums bei Milch und Rahm seltener beobachtet worden; angeblich soll zwar früher namentlich Mehl und Kalbshirn beim Verfälschen von Milch eine gewisse Rolle gespielt haben; jedoch wissen wir Näheres darüber nicht. Später sind dann Gummi, Dextrin und Eiweiß als Verdickungsmittel genannt worden, indessen gelangen die ersteren davon anscheinend nur sehr selten zur Verwendung, während das letztere weniger als Verdickungsmittel sondern mehr als Verlängerungs- und schaumerzeugendes Mittel für Bereitung von Schlagrahm in Betracht kommt. Auch Färbemittel (Karamel, Orlean, Kurkuma etc.) sind in Aufnahme gekommen; jedoch, wenigstens in Deutschland, ebenfalls ohne besonderen Erfolg. Wie es scheint, handelt es sich dabei überhaupt um eine vorübergehende Erscheinung, deren geringe Verbreitung darin zn suchen sein dürfte, daß es seine Schwierigkeiten hat, mit konzentrierten Farbstofflösungen zu arbeiten bezw. damit den Farbenton fettreicher Milch zu treffen, und auch darin, daß die Färbung auf die Aufdeckung von Verfälschungen mit Wasser oder durch Fettentzug keinerlei hindernden Einfluß hat.

Ein besonderes bedenkliches Mittel scheint aber der Zuckerkalk zu sein, weil dieser Stoff verschiedenartige Eigenschaften in sich vereinigt; er wirkt frischerhaltend, verdeckend, färbend und, wie es scheint, auch volumvermehrend; außerdem eignet er sich nicht nur als Zusatz zu Milch, sondern übt namentlich auch auf die Beschaffenheit von Rahm erhebliche Einwirkungen aus. Die Aufmerksamkeit wurde überhaupt dadurch auf dieses Mittel gelenkt, daß im Handel Präparate aufgetaucht sind unter der Bezeichnung „Rahmverbesserungs- und Rahmverdickungsmittel", von welchen, nach den Aufschriften auf den Etiketten, schon sehr geringe Zusätze bereits erhebliche und vorteilhafte Veränderungen beim Verkauf von Rahm bewirken sollen. Da solche Zuckerkalkpräparate Erzeugnisse der neuesten Zeit sind, so ist es auch erklärlich, daß die Literatur über diesen Gegenstand noch spärlich ist. Als erster berichtet Reiß[1])

[1]) Diese Zeitschrift 1904, 8, 605.

darüber, nachdem er mit einer unter der Bezeichnung „Grossin“ erworbenen Zuckerkalklösung sowie mit einem anderen ähnlich zusammengesetzten Präparat einige Versuche hinsichtlich der Wirksamkeit angestellt hatte mit dem Ergebnis, daß der gemäß der aufgedruckten Gebrauchs-Anweisung bemessene Zusatz von Grossin in der Menge von 6,6 g auf 1 Liter einen etwa 30 % Fett enthaltenden Rahm sichtlich gelber färbte, denselben augenscheinlich verdickte und die Zeit des Schneeschlagens von 5 auf 4 Minuten verkürzte. Der erhaltene Schnee zeigte steifere Konsistenz und blieb länger stehen bezw. verflüssigte sich langsamer als der aus gleichem Rahme ohne Grossin geschlagene. Außer Reiß berichtet noch Lührig[1]) über Zuckerkalk; er konnte die Beobachtung von Reiß bestätigen, obwohl er mit einer Zuckerkalklösung anderer Zusammensetzung arbeitete. Lührig teilt die Eigenschaften des Kalksaccharates in eine säurebindende, in eine eiweißlösende und in eine keimtötende Eigenschaft. Demgemäß sind auch die Versuche von ihm gestaltet. Er untersuchte die Einwirkung der Zuckerkalklösung auf eine etwaige Veränderung der Milchkonstanten (Spez. Gewicht, Trockensubstanz, Asche und Kalkgehalt) und des Säuregrades. Zwecks Feststellung der keimtötenden Wirkung sind von ihm verschiedene bakteriologische Versuche angestellt worden, wobei er allerdings zum Teil mit größeren Mengen Zuckerkalk arbeitete, als das praktische Bedürfnis bei Zuhilfenahme des Zuckerkalkes als Entsäuerungsmittel erfordern würde. Doch scheint es ihm hauptsächlich um die Feststellung der konservierenden und desinfizierenden Wirkung von Zuckerkalk zu tun gewesen zu sein. Außer diesen beiden Originalmitteilungen finden sich in den neuesten Auflagen verschiedener Lehrbücher über Nahrungsmittel-Untersuchung und Milchwirtschaft kurze Hinweise auf die Tatsache, daß Kalksaccharat als Verdickungsmittel verwendet wird. Sämtliche Angaben enthalten aber keinen Fingerzeig zum chemischen Nachweis von Zuckerkalk in Milch und Rahm. Bezüglich der Beurteilung ist in den neubearbeiteten „Vereinbarungen“ bereits das entscheidende Wort gesprochen; aber auch die beiden genannten Autoren sowie auch die Herausgeber der Lehrbücher stehen auf dem Standpunkt, daß die Verwendung von Zuckerkalk gegen die Bestimmungen des Nahrungsmittelgesetzes verstoße. Dieser Auffassung scheinen auch die Gerichte, wie aus Pressenotizen und aus einigen Jahresberichten von Untersuchungsämtern (z. B. Dresden) hervorgeht, bisher beigetreten zu sein. Entscheidungen höherer Instanzen sind unseres Wissens bisher überhaupt noch nicht ergangen.

Eine Ausnahme macht nur das von Baum und Lebbin herausgegebene, „Deutsches Nahrungsmittelrecht“ betitelte Werk, worin der Zuckerkalk für ein unbedenkliches Hilfsmittel gehalten wird. Wenn auch derartige vereinzelte Abweichungen von der in unseren Kreisen herrschenden Ansicht für die Beurteilung im allgemeinen bedeutungslos sind, so können sie doch im Einzelfall bei Meinungsverschiedenheiten von Gutachtern unter Umständen schwer ins Gewicht fallen. Dieser Umstand und die Tatsache, daß unsere nahrungsmittelchemische Literatur keine ausführlichen und nach jeder Richtung hin beweiskräftigen Angaben über die Wirkung des Zuckerkalkes auf Milch und Rahm enthalten, weisen auf die Notwendigkeit hin, den Zuckerkalk einer eingehenden Prüfung und Beurteilung zu unterziehen und gleichzeitig auch Methoden zum exakten Nachweise dieses fragwürdigen und bedenklichen Hilfsmittels, das, wie es scheint, im Milchhandel, in Bäckereien und Konditoreien in immer erheblicherem Umfange verbraucht wird, auszuarbeiten.

[1]) Hildesheimer Molkerei-Ztg. 1906.

Als wir mit diesbezüglichen Versuchen begannen, rechneten wir allerdings mit der Möglichkeit, daß der Nachweis solcher geringen Mengen Kalk und Zucker, wie sie den Vorschriften der Zuckerkalk-Präparate entsprachen, in Nahrungsmitteln wie Milch und Rahm, die selbst Kalk und Zucker (wenigstens Milchzucker) in erheblichen Mengen enthalten, uns vielleicht nicht gelingen würde. Glücklicherweise erwiesen sich aber die Schwierigkeiten als nicht so groß, wie anfänglich erwartet wurde, und glauben wir heute in der Lage zu sein, einige positive Ergebnisse mitteilen zu können.

Im nachfolgenden ist zunächst über die Art und Leistungsfähigkeit der gefundenen Untersuchungsmethode und dann über die Wirkung des Zuckerkalkes und die sich daraus ergebende Beurteilung desselben berichtet.

I. Nachweis von Zuckerkalk in Milch und Rahm.

Zu unseren Versuchen standen uns zwei dem Handel entnommene Zuckerkalklösungen, wie sie für Bäckereien etc. hergestellt werden, zur Verfügung; sie waren von verschiedener Konzentration in bezug auf Kalk- und Zuckergehalt. Das Gewichtsverhältnis dieser beiden Stoffe zueinander war bei beiden Proben dasselbe; Kalk zu Zucker verhielt sich wie 1 : 5. Während aber in der einen Probe 3,4 % Kalk und 17,3 % Zucker vorhanden waren, enthielt die andere 5,4 % Kalk und 28.4 % Zucker. Eine ähnlich zusammengesetzte Mischung untersuchte Lührig, dagegen hatte Reiß 2 Zuckerkalklösungen in Händen, die mehr Kalk und weniger Zucker als die drei genannten enthielten. Auch das Verhältnis von Kalk und Zucker war ein wesentlich anderes, nämlich 1 : 2. Die Zusammensetzung dieser Handelspräparate war folgende:

Tabelle I.

Analysen von Zuckerkalklösungen.
(Gramm in 100 ccm.)

Bestandteile	Nach Reiß I	Nach Reiß II	Nach Lührig	Nach Baier und Neumann I	Nach Baier und Neumann II
Reaktion	alkalisch	alkalisch	stark alkalisch	stark alkalisch	stark alkalisch
Spezifisches Gewicht bei 15°	1,1636	1,1451	1,1253	1,1042	1,1595
Alkalität (ccm N.-Alkalilauge)	196,5	195,5	144,9	108,7	189,0
Trockenrückstand	—	—	26,696	22,37	35,14
Glührückstand	—	—	7,361	6,09	9,48
Kalk (CaO) gewichtsanalytisch bestimmt	5,66	5,63	4,202	3,43	5,36
Kalk (CaO) aus der Alkalität berechnet	5,50	5,47	4,06	3,05	5,29
Calciumcarbonat, berechnet	—	—	7,49	6,10	9,56
Magnesia (MgO)	—	—	0,020	Spuren	0
Invertzucker	—	—	Spuren	0	0
Saccharose, gewichtsanalytisch bestimmt	10,50	10,45	19,70	17,33	28,41
Verhältnis von Kalk zu Saccharose	1 : 2	1 : 2	1 : 5	1 : 5	1 : 5

Danach scheint bei der Herstellung der Kalksaccharatlösungen sehr willkührlich verfahren zu werden und auf eine bestimmte Basicität des Saccharats kein besonderer

Wert gelegt worden zu sein. Zu unseren Versuchen bedienten wir uns der Zuckerkalklösung mit dem niedrigsten Kalkgehalte, da es uns darauf ankam, die geringste praktisch in Betracht kommende Kalkmenge nachzuweisen. Von diesem Präparat, das 3,4 % Kalk und 17,3 % Zucker enthielt, sollten der Aufschrift gemäß 6 g = 5,5 ccm auf 1 Liter Rahm verwendet werden. Wenn man den Kalk- und Zuckergehalt in diesen 6 g berechnet, so gelangen durch ihren Zusatz nur 0,095 % Saccharose und 0,0188 % Kalk in Milch und Rahm oder rund also 0,9 g Zucker und 0,2 g Kalk, zusammen also 1,1 g Kalksaccharat in 1 Liter Milch oder Rahm. Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, daß der Nachweis sowohl des Zuckers als auch der des Kalkes erheblichen Schwierigkeiten unterworfen sein muß.

Was nun den Nachweis der Saccharose betrifft, so waren wir darauf bedacht, die schon vorhandenen qualitativen Reaktionen auf ihre Brauchbarkeit für unsere Zwecke zu prüfen.

In Betracht kam die Methode von H. Leffmann[1]). Die Reaktion wird mit Sesamöl und Salzsäure hervorgerufen; es handelt sich also um die umgekehrte Sesamöl-Reaktion. Sie mußte aber verworfen werden, da sie für so minimale Saccharosemengen nicht hinreichende Empfindlichkeit zeigte; ebenso versagte die Reaktion von Seliwanoff[2]), die unter Hervorrufung einer feuerroten Farbe bei Anwesenheit von Saccharose eintritt. Ihre Schärfe reichte aber ebenfalls nicht aus. Am meisten Erfolg versprachen wir uns von der bekannten Cotton'schen Reaktion[3]), welche mit Ammoniummolybdat und Salzsäure ausgeführt wird. Saccharose ruft damit einen tiefblauen Farbenton hervor. Nach der Abänderung von de Koningh können damit aber höchstens 0,4 % Saccharose nachgewiesen werden. Salgado hat die Methode zwar für den Nachweis von Saccharose in Milch verbessert, indem er Phosphate und Eiweißstoffe mit Magnesiumsulfat bei 80° zu beseitigen suchte. Es zeigte sich aber, daß trotz dieser Behandlung die erwartete Reaktion in den von uns mit kleinen Zuckerkalkmengen präparierten Proben nicht eintrat.

Diese sämtlichen in Frage kommenden Saccharose-Reaktionen erwiesen sich danach als unzureichend. Indessen erschien es uns fraglos, daß die Cotton'sche Reaktion brauchbar sein müßte, wenn die die Reaktion beeinflussenden Nebenumstände, die störenden Eiweißstoffe und Phosphate, vollkommen beseitigt sein würden.

Wir haben nun in dem Uranacetat einen Stoff gefunden, mittels dessen es gelingt, die genannten Störenfriede derart zu entfernen, daß das Filtrat davon bei Zugabe von Molybdatlösung und Salzsäure nach 5 bis 10 Minuten langem Erhitzen so klar ist, daß man die durch die Reduktion der Saccharose bedingte Blaufärbung noch sehr deutlich bei einer Menge von sogar weniger als 0,09 % wahrnehmen kann. Man kann sogar noch weniger als die Hälfte dieser Menge, also weniger als 0,05 % Saccharose, nachweisen.

Der Nachweis der Saccharose von Zuckerkalklösungen in Milch und Rahm geschieht darnach am besten nach folgender Vorschrift:

25 ccm Milch oder Rahm werden in einem kleinen Erlenmeyer-Kölbchen mit 10 ccm einer 5 %-igen Uranacetatlösung versetzt, umgeschüttelt, etwa 5 Minuten

---

[1]) Chem.-Ztg. 1906, **30**, 638.
[2]) Zeitschr. analyt. Chem. 1901, **40**, 559.
[3]) Daselbst 1899. **38**. 862

stehen gelassen und durch ein Faltenfilter filtriert. Das Filtrat ist in der Regel vollkommen klar und braucht nur in seltenen Fällen nochmals durch dasselbe Filter zurückgegossen zu werden. Von dem Filtrat gibt man 10 ccm in ein Reagensglas, — bei Rahm erhält man kaum mehr als 10 ccm, sodaß man hier das gesamte Filtrat nehmen kann — gibt 2 ccm einer kalt gesättigten Ammoniummolybdatlösung und 8 ccm einer Salzsäure hinzu, die auf 1 Teil 25 %-iger Säure 7 Teile Wasser zugesetzt erhalten hat. Man schüttelt dann um und setzt in ein auf 80° C gebrachtes Wasserbad, worin man das Reagensröhrchen zunächst 5 Minuten beläßt. Nach dieser Zeit ist bei Anwesenheit von Saccharose in Milch und Rahm die Lösung mehr oder weniger blau, je nach der vorhandenen Menge der zugesetzten Saccharose. Ein längeres Stehen der Röhrchen im Wasserbade bewirkt, daß die blaue Farbe noch stärker wird.

Nach 10 Minuten ist sie tief blau, während bei normaler Milch die Farbe nach 5 Minuten schwach grünlich, nach 10 Minuten etwas stärker grünlich ist, jedoch ohne den charakteristischen blauen Farbenton aufzuweisen. Nimmt man die Röhrchen nach 10 Minuten aus dem Wasserbade und läßt sie im Reagensgestell zugestopft über Nacht stehen, so hat sich ein schwacher, bläulicher Niederschlag am Boden abgesetzt, während die darüber stehenden klaren Lösungen von tiefblauer Farbe sind, bei normaler Milch ohne Saccharose dagegen von rein grüner Farbe. Die Farbentöne sind am besten bei durchfallendem Lichte zu beobachten. Zu einer sicheren Diagnose sind zunächst mehrere Vergleichsversuche anzustellen. Der geübte Analytiker findet aber sofort einen Saccharosezusatz heraus. Versuche, die auftretenden blauen Farbentöne zu einer kolorimetrischen, quantitativen Bestimmung der Saccharose zu verwenden, haben bisher zu keinem vollkommen praktischen Erfolge geführt. Man kann aber die durch Saccharose entstehenden Blaufärbungen mit durch Ferrocyankalium versetzte Eisenchloridlösungen vergleichen und die durch normale Milch bewirkten Grünfärbungen mit Lösungen von Nickelsulfat. So fanden wir, daß auf oben beschriebene Weise hergestellte Filtrate von normaler Milch bei 5 Minuten langem Erwärmen annähernd einer Nickelsulfatlösung in der Färbung entsprachen, die, bei durchfallendem Lichte beobachtet, in 20 ccm Wasser 3 ccm einer 10 %-igen Nickelsulfatlösung enthielt, und bei 10 Minuten langem Erwärmen einer solchen mit 5 ccm Nickelsulfatlösung, — Reagensgläschen von gleichen Dimensionen natürlich vorausgesetzt. Waren der Milch oder dem Rahm 6 g Zuckerkalk auf 1 Liter zugesetzt, so konnte die blaue Farbe, die nach obigem Verfahren nach 5 Minuten langem Erhitzen auftrat, annähernd mit der blauen Farbe einer Lösung verglichen werden, die in 20 ccm Wasser 1 ccm einer 0,1 %-igen Eisenchloridlösung enthielt und auf Zusatz von 1 bis 2 Tropfen Ferrocyankalium und 5 Tropfen 10 %-iger Salzsäure entstand, und nach 10 Minuten langem Erhitzen etwa einer Lösung entsprach, die 2 ccm jener Eisenchloridlösung enthielt. Vielleicht lassen sich diese Feststellungen noch zu einer colorimetrischen Bestimmung verwerten. Die Reaktion ist, wie schon gesagt, so empfindlich, daß auch geringere Mengen als 0,095 % Saccharose mit Sicherheit noch nachweisbar sind.

Da es nun nicht immer zuzutreffen braucht, daß ein Rahm, welcher die Reaktion auf Saccharose gibt, auch Zuckerkalkzusatz erhalten hat, so kam es uns auch besonders darauf an, ein Verfahren ausfindig zu machen, wonach man auch den Kalkgehalt etwa zugesetzten Zuckerkalkes bequem nachzuweisen imstande wäre, um auf Grund beider Reaktionen, sowohl der Zucker- als auch der Kalkreaktion, sein Urteil in jedem Falle gründen zu können.

Nach den oben angeführten Analysen von Zuckerkalklösungen ist ersichtlich,

daß die von uns in Arbeit genommene den geringsten Kalkgehalt aufwies. Durch den vorschriftgemäßen Zusatz von 6 g auf 1 Liter gelangten durch die uns zur Verfügung stehende Zuckerkalklösung 0,0188 g Kalk in 100 ccm Rahm oder Milch. Es kam uns nun besonders darauf an, diese kleine Menge nachzuweisen. Von vornherein mußte man sich sagen, daß durch eine Gesamt-Kalkbestimmung in der Milchasche ein Plus von 0,0188 g Kalk wohl kaum festgestellt werden könnte, zumal der Kalkgehalt der Milchasche Schwankungen unterworfen ist, die durch Fütterungsweise, Rasse etc. bedingt sind. Nach Fleischmann beträgt der Kalkgehalt der Milchasche im Durchschnitt 22,57 % der Gesamtasche. Da der Aschengehalt der Milch etwa zwischen 0,6 bis 0,9 % schwankt, so bewegt sich der Kalkgehalt demnach etwa zwischen 0,135 und 0,213 g in 100 ccm Milch — also in weiten Grenzen. Man würde daher einen Kalkzusatz nur vermuten können, wenn man den Aschengehalt der unverfälschten Milch gleichen Ursprungs in Beziehung setzen könnte, was nur in den seltensten Fällen möglich sein dürfte. Danach konnte also schon theoretisch von einer direkten Bestimmung des Kalkgehaltes in der Milch nicht der geringste Erfolg erwartet werden. Auch Versuche, den Kalkgehalt des Serums für die Bestimmung des Kalkzusatzes zu verwerten, führten aus denselben Gründen zu keinen praktisch verwendbaren Ergebnissen, weil darin die Kalkmengen ebenso wie in der Milch schwanken. Wir mußten also nach einem Verfahren suchen, durch welches die Hauptmasse der Milchkalksalze entfernt und hauptsächlich nur die Kalkmenge des zugesetzten Zuckerkalkes in die Erscheinung treten konnte. Nach mehreren vergeblichen Versuchen gelang es uns, auf folgende Weise zum Ziele zu kommen:

Man führt durch Zusatz von Salzsäure eine Coagulation und gleichzeitig eine völlige Lösung der Kalksalze herbei und fällt dann durch Zugabe von Ammoniak im Überschuß den weitaus größten Teil des Kalks in Form von Phosphaten bezw. sämtliche Kalkphosphate aus. In der von der Ausfällung getrennten Flüssigkeit ist dann nur noch ein kleiner Rest von natürlichem Milchkalk, wahrscheinlich hauptsächlich vom citronensauren Kalk bezw. von an Casein gebundenem Kalk herrührend, übrig, der nur kleine Schwankungen aufweist und infolgedessen die durch den Zuckerkalk in die Milch künstlich hineingebrachten Kalkmengen nicht mehr verschleiert. Der Gesamtkalkgehalt der Milchasche ist auf etwa den zehnten Teil reduziert. Wie aus den bisher ermittelten Ergebnissen hervorgeht, tritt allerdings nicht der gesamte Kalkgehalt des Zuckerkalkes mit in die Erscheinung, weil etwas davon, wie es scheint, mit dem Casein verbunden bleibt und ausfällt. Immerhin sind die Unterschiede aber so unzweifelhaft hervortretend, daß eine Erkennung des zugesetzten Kalkes möglich ist, wie aus der Zusammenstellung der betreffenden Ergebnisse in Tabelle II (S. 58) hervorgeht.

Das Verfahren des Kalknachweises gestaltet sich bei Milch folgendermaßen (für Rahm ist ein besonderes Verfahren angegeben):

250 ccm Milch von etwa 15° werden mit 10 ccm einer 10 %-igen Salzsäure versetzt, umgeschüttelt und $^1/_2$ Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, alsdann wird durch ein Faltenfilter filtriert. Das zuerst Durchgehende fängt man im Reagensglase wieder auf und gießt es aufs Filter zurück. Die Filtration geht, ähnlich wie bei der Gewinnung des Milchserums, langsam; man muß, um alles Serum zu erhalten, nötigenfalls über Nacht filtrieren lassen. Der Trichter ist, um Verdunstungen vorzubeugen, zu bedecken. Vom Filtrat nimmt man 104 ccm, entsprechend 100 ccm Milch, gibt sie in ein 200 ccm-Kölbchen, fügt 10 ccm einer 10 %-igen Ammoniak-

lösung hinzu, füllt mit Wasser von 15° bis zur Marke auf, läßt 1/2 Stunde stehen und filtriert durch ein Faltenfilter, wobei man das zuerst Durchgehende wieder besonders in einem Reagenzgläschen auffängt und auf das Filter zurückgießt. Von diesem Filtrat versetzt man 100 ccm, entsprechend 50 ccm Milch, mit 10 ccm einer 5%-igen Ammoniumxalatlösung und führt dann die Kalkbestimmung vollends in der üblichen Weise, jedoch ohne zu erwärmen, aus.

Auch schon qualitativ kann man einen Zuckerkalkzusatz nach diesem Verfahren deutlich erkenen; am deutlichsten tritt dieser qualitative Unterschied auf, wenn man folgendermaßen verfährt:

Von den mit Salzsäure erhaltenen Sera der beiden Vergleichsproben normaler und gefälschter Milch nimmt man je 15 ccm ab, gibt 1 ccm Ammoniak hinzu, schüttelt um und filtriert. Zu je 10 ccm dieses Filtrates läßt man dann in jedes Gläschen schnell hintereinander je 1 ccm Ammoniumoxalatlösung fließen und beobachtet bei durchfallendem Lichte die Entstehung der Trübung. Man wird dann wahrnehmen, daß die Trübung bei der zuckerkalkhaltigen Probe schneller erscheint und daß das Röhrchen dieser Probe infolge der Zunahme der Trübung bald weniger durchscheinend wird als bei der nicht zuckerkalkhaltigen Probe. Voraussetzung bleibt dabei, daß immer eine Gegenprobe mit reiner Milch angestellt wird und die verwendeten Reagengsläschen denselben Durchmesser haben. Bei einiger Übung wird man, nachdem man mehrere Vergleichungsversuche angestellt hat, schon auf Grund der qualitativen Prüfung hin eine zuckerkalkhaltige Milchprobe zu erkennen imstande sein.

Bei Untersuchungen von Rahmproben auf Zuckerkalkgehalt verfährt man in ähnlicher Weise, — nur die Mengenverhältnisse müssen geändert werden — wie folgt:

250 ccm Rahm von 15° werden mit 8 ccm einer 10%-igen Salzsäure versetzt, umgeschüttelt und eine halbe Stunde stehen gelassen. Alsdann filtriert man das Serum durch ein Faltenfilter, und zwar auch wieder mit der Vorsicht, daß man das zuerst durchlaufende Filtrat wieder in einem Reagensglase auffängt. Von dem Serum nimmt man nun $\frac{208}{4} = 52$ ccm, entsprechend 50 ccm Rahm, ab, gibt diese 52 ccm in ein Kölbchen von 100 ccm, fügt 5 ccm 10%-igen Ammoniaks hinzu, füllt es mit Wasser bis zur Marke auf, läßt eine halbe Stunde stehen und filtriert. Von dem Filtrat versetzt man 50 ccm, entsprechend 25 ccm Rahm, mit 10 ccm 5%-iger Ammoniumoxalatlösung und läßt die Flüssigkeit in einem kleinen Bechergläschen über Nacht stehen. Die Bestimmung des Kalkes geschieht weiter in derselben Weise, wie oben bei Milch beschrieben worden ist. Das Ergebnis multipliziert man mit 4.

Bei einer Reihe von Versuchen, die wir in dieser Weise mit selbsthergestellten Mischungen von Milch und Rahm sowie von mit Zuckerkalk versetztem Rahm des Handels ausführten, erhielten wir die in nachstehender Tabelle zusammengestellten Ergebnisse.

Tabelle II.

A. Unterschiede im Kalkgehalt zwischen normalen und von uns selbst mit Zuckerkalklösung versetzten Milch- und Rahmproben.

No.	Bezeichnung der Probe	Normale Milch und Rahm ohne Zuckerkalkzusatz	Milch und Rahm mit 6 g Zuckerkalk im Liter	Differenz
1	Milch	0,0180 % CaO	0,0280 % CaO	0,0100 % CaO
2	„	0,0158 „ „	0,0224 „ „	0,0066 „ „
3	„	0,0138 „ „	0,0200 „ „	0,0062 „ „
4	„	0,0146 „ „	0,0208 „ „	0,0062 „ „
5	„	0,0132 „ „	0,0204 „ „	0,0072 „ „
6	„	0,0142 „ „	0,0228 „ „	0,0086 „ „
7	„	0,0180 „ „	0,0260 „ „	0,0080 „ „
8	„	0,0130 „ „	0,0220 „ „	0,0090 „ „
9	„	0,0166 „ „	0,0224 „ „	0,0058 „ „
10	„	0,0180 „ „	0,0264 „ „	0,0084 „ „
11	Rahm	0,0140 „ „	0,0220 „ „	0,0080 „ „
12	„	0,0176 „ „	0,0280 „ „	0,0104 „ „
13	„	0,0168 „ „	0,0248 „ „	0,0080 „ „
14	„	0,0184 „ „	0,0280 „ „	0,0096 „ „

B. Mit Zuckerkalk versetzte Rahmproben des Handels.

No.	Fettgehalt	Reaktion auf Saccharose	Kalkgehalt
1	24,85 % Fett	Sehr stark	0,0304 % CaO
2	25,00 „ „	desgl.	0,0464 „ „
3	23,69 „ „	stark	0,0264 „ „
4	25,75 „ „	sehr stark	0,0560 „ „

Wie aus diesen Befunden zu entnehmen ist, beträgt der Kalkrest des Serums bei normaler Milch noch 13 bis 18 mg in 100 ccm, während er bei Milch oder Rahm, die mit Zuckerkalk versetzt waren, stets erheblich höher ausfiel; bei den untersuchten Handelswaren, die Zuckerkalk enthielten, betrug er 26 bis 56 mg und bei den von uns mit den kleinsten Zuckerkalkmengen selbst hergestellten Mischungen in allen Fällen über 20 mg; letztere Zahl dürfte demnach vorbehaltlich weiterer Untersuchungen zunächst als äußerste Grenze für normale Produkte anzusehen sein. Die festzustellenden Kalkmengen sind selbstverständlich verhältnismäßig klein und auch die Differenzen der Kalkmengen zwischen den natürlichen und den mit Zuckerkalk versetzten Milch- und Rahmproben sind nicht beträchtlich. Demgegenüber sei aber hervorgehoben, daß sich Kalkbestimmungen einerseits sehr genau ausführen lassen und die natürlichen Schwankungen im Kalkgehalt durch die beschriebene Ausfällungsmethode ganz wesentlich herabgesetzt werden, und daß andererseits die kleinsten in Frage kommenden Mengen in Betracht gezogen sind. In der Praxis werden aber, wie wir schon feststellen konnten, im allgemeinen größere Zugaben von Zuckerkalk gemacht, weil die damit erzielten Erfolge bei Verwendung größerer Mengen Zuckerkalks noch augen-

scheinlicher werden. Endlich muß auch nochmals darauf hingewiesen werden, daß außer der Kalkbestimmung der Nachweis der Saccharose bei der Beweisführung mit Vorteil herangezogen werden kann.

II. Beurteilung des Zuckerkalkzusatzes zu Milch und Rahm.

Wenn wir uns nun mit der Beurteilung des Zuckerkalkzusatzes befassen wollen, so haben wir zunächst zu prüfen, welche inneren Veränderungen und welche äußeren Wirkungen durch die Verwendung des Zuckerkalkes zu Milch und Rahm hervorgerufen werden. In bezug auf den ersteren Punkt, auf die inneren Veränderungen, würde zunächst die Frage aufzuwerfen sein, ob sich kleine Zusätze von Zuckerkalk (also hauptsächlich der benutzte von 6 g auf 1 Liter) schon analytisch derart bemerkbar machen, daß sie bei der üblichen Milchuntersuchung in die Erscheinung treten, bezw. in welchem Maße sie geeignet sind, das Analysenbild zu verändern und Fälschungen, insbesondere Wasserzusätze zu verdecken. Die diesbezüglichen Versuche lieferten folgende Ergebnisse:

Tabelle III.

Versuche über den Einfluß von Zuckerkalk auf den Nachweis eines Wasserzusatzes in Milch.

Zu dieser Feststellung wurden von ein und derselben Milch Proben im unverfälschten Zustande und solche mit Zusatz von 10 % Wasser und wechselnden Mengen Zuckerkalklösung den üblichen Prüfungen unterworfen.

Versuch I: Säuregrad der zur Untersuchung verwendeten Milch = 5,4 ccm 1/4 N.-Alkalilauge.

No.	Milch mit Zusatz von: Wasser	Milch mit Zusatz von: Zuckerkalklösung	Spezifisches Gewicht bei 15°	Fett %	Trockensubstanz %	Fettfreie Trockensubstanz %	Spezifisches Gewicht des Serums
1	0	0	1,0320	3,15	12,04	8,89	1,0279
2	10 %	0	1,0293	2,80	10,94	8,14	1,0256
3	10 „	0,55 %	1,0295	2,80	10,99	8,20	1,0259
4	10 „	0,83 „	1,0296	2,87	11,08	8,23	1,0260
5	10 „	1,10 „	1,0299	2,80	11,09	8,30	1,0263
Versuch II: Säuregrad der zur Untersuchung verwendeten Milch = 6,2 ccm 1/4 N.-Alkalilauge.							
1	0	0	1,0313	2,80	11,44	8,65	1,0278
2	10 %	0	1,0284	2,60	10,48	7,88	1,0253
3	10 „	1,10 %	1,0291	2,50	10,53	8,04	1,0262
4	10 „	2,20 „	1,0296	2,50	10,66	8,16	1,0270
Versuch III: Säuregrad der zur Untersuchung verwendeten Milch = 9,0 ccm 1/4 N.-Alkalilauge.							
1	0	0	1,0322	3,40	12,39	8,99	1,0275
2	10 %	0	1,0295	3,10	11,35	8,26	1,0252
3[1]	10 „	3,50 %	1,0337	2,90	12,16	9,27	1,0278

[1]) Der Probe No. 3 wurde soviel Zuckerkalk zugesetzt, daß die Gesamtsäure der Milch fast neutralisiert wurde.

Die in der vorstehenden Tabelle zusammengestellten Versuchsergebnisse ergeben folgendes: Mit Zusätzen von 0,55, 1,10, 2,20 % Zuckerkalklösung der beschriebenen Konzentration kann man die Werte für das spezifische Gewicht, Trockensubstanz, fettfreie Trockensubstanz und das Serumgewicht schon so beeinflussen, daß 10 % Wasserzusatz entweder gar nicht mehr erkannt oder daß die Annahme einer Verfälschung weniger ernstlich in Betracht gezogen werden kann. Am deutlichsten ergibt sich der Einfluß auf das Serum, wenn sein spezifisches Gewicht 1,0256 beträgt, also schon bedeutend unter normal ist, wird es durch die kleine Zuckerkalkmenge von 0,83 ccm auf 100 ccm Milch schon um ½ Grad und durch 1,10 ccm auf 100 ccm Milch um einen ganzen Grad erhöht, sodaß es schon innerhalb der normalen Schwankungen liegt. Daneben kann der Säuregrad in ganz erheblicher Weise bei solchen Fälschungen ausgenutzt werden; schwach saure Milch nimmt schon reichliche Zuckerkalkmengen auf, z. B. erhöht mit 10 % Wasser gefälschte und mit 9 Säuregraden behaftete Milch, mit 3,5 % Zuckerkalk versetzt, ihr spezifisches Gewicht von 1,0295 auf 1,0337; die fettfreie Trockensubstanz steigt von 8,26 auf 9,27 % u. s. w. Es liegt darnach klar auf der Hand, daß man ohne Methoden zur Ermittelung von Saccharose und Kalk solchen Fälschungen machtlos gegenüber stände, da die übliche Milchanalyse keinerlei Aufschluß darüber zu geben imstande ist.

Als innere Veränderung der Milch, die durch Zuckerkalk hervorgerufen werden kann, ist auch die künstliche Entsäuerung anzusehen. In Betracht zu ziehen waren unserer Absicht gemäß natürlich nur solche Zuckerkalkmengen, welche lediglich eine Herabsetzung des Säuregrades bewirken konnten, ohne die Milch äußerlich, namentlich im Geschmack, erheblich zu beeinflussen, weil unser Zweck nur sein konnte, den Grad der Frischerhaltung besonders älterer, auf der äußersten Grenze der Haltbarkeit sich befindender Milch festzustellen. Unsere Versuche wurden deshalb so ausgeführt, daß Mengen von 0,55 bis 2,50 % Zuckerkalk in die Milch gegeben und auch Milch mit verschiedenen Säuregraden, aber nicht sauere oder gar bereits geronnene Milch, als Ausgangsmaterial verwendet wurden. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle IV zusammengestellt:

Tabelle IV.

Einfluß des Zuckerkalkzusatzes auf die Säuerung der Milch.

Ein und dieselbe Milch wurde mit verschiedenen Mengen Zuckerkalk versetzt und der Säuregrad zu Anfang des Versuches und je nach 5-, 10- und 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur (17°) festgestellt.

Versuchsreihe	No.	Menge des Zuckerkalkzusatzes	Säuregrade (ccm ¼ N.-Alkalilauge)			
			Beim Beginn	Nach 5 Stunden	Nach 10 Stunden	Nach 24 Stunden
I	1	Ohne Zusatz	5,2	5,6	6,4	14,4
	2	0,55 Vol.-% (= 0,0188 % CaO)	3,2	3,6	5,2	14,4
	3	1,10 „ (= 0,0376 „ „)	1,6	2,4	4,4	14,4
II	1	Ohne Zusatz	7,6	9,6	13,6	30,0
	2	0,55 Vol.-% (= 0,0188 % CaO)	5,6	8,0	12,8	34,0
	3	1,10 „ (= 0,0376 „ „)	4,0	7,2	13,2	31,2
	4	1,65 „ (= 0,0564 „ „)	2,4	5,2	12,8	31,6
	5	2,20 „ (= 0,0752 „ „)	1,2	4,4	12,0	32,0
	6	2,75 „ (= 0,0940 „ „)	schwach alkalisch	2,8	10,0	32,8

Versuchsreihe	No.	Menge des Zuckerkalkzusatzes	Säuregrade (ccm 1/4 N.-Alkalilauge) Beim Beginn	Nach 5 Stunden	Nach 10 Stunden	Nach 24 Stunden
III	1	Ohne Zusatz	6,8	—	—	17,6
	2	0,55 Vol.-% (= 0,0188 % CaO)	4,2	—	—	17,2
	3	0,83 „ (= 0,0282 „ „)	4,0	—	—	17,2
	4	1,10 „ (= 0,0376 „ „)	2,8	—	—	17,6
	5	1,38 „ (= 0,0472 „ „)	2,4	—	—	18,8
	6	1,66 „ (= 0,0567 „ „)	1,6	—	—	20,0
	7	1,94 „ (= 0,0663 „ „)	0,6	—	—	20,8
	8	2,22 „ (= 0,0759 „ „)	schwach alkalisch	—	—	20,4
	9	2,50 „ (= 0,0855 „ „)	alkalisch	—	—	16,4

Aus diesen Versuchsergebnissen geht hervor, daß Zuckerkalk, je in kleinen Mengen, zuletzt bis zur alkalischen Reaktion der Milch zugesetzt, zwar nicht imstande ist, den Säuerungsprozeß so zu beeinflussen, daß der Säuregrad nach 24 Stunden niedriger ist als bei normal belassener Milch in der selben Zeit, daß diese Gaben aber sehr wohl den Milchsäuerungsprozeß 5 bis 10 Stunden sichtlich zu hemmen vermögen. Für die Praxis des Milchhandels würde aber eine solche Verlängerung der Aufbewahrungszeit schon sehr vorteilhaft sein.

Ob man auch mittels Zuckerkalks sauren Rahm in süßen verwandeln kann, haben wir zwar nicht weiter durch Versuche festgestellt; daß es aber möglich ist, daran kann wohl nicht gezweifelt werden.

In zweiter Linie war festzustellen, ob der Zuckerkalkzusatz zu Milch einen höheren Fettgehalt vorzutäuschen imstande ist. Es hat sich gezeigt, daß diese Frage unter allen Umständen zu bejahen ist. Gibt man nämlich zu ein und derselben Milch die 1- bis 3-fache Zuckerkalkmenge, so kann man beobachten, daß der Farbenton eine schwach gelbliche Nuance erhält; schwenkt man die Milchproben im Glase um, so beobachtet man, daß bei den mit Zuckerkalk versetzten Proben die Adhäsion der Milch erheblich vermehrt wird; die Milch läuft dann an den Seitenwänden des Glases nicht so schnell ab als bei Milchproben ohne Zuckerkalkzusatz. Milch mit nur 6 Säuregraden, mit Zuckerkalk neutralisiert, wurde so dickflüssig, daß sie den Eindruck eines etwa 25—30 %-igen Rahmes machte. Auch bei der Feststellung des spezifischen Gewichtes bezw. bei Anwendung des sogenannten Milchprobers macht sich die Einwirkung des Zuckerkalkes, schon in kleinsten Mengen, dadurch bemerkbar, daß die Milch langsamer vom Aräometer abläuft, bezw. die Milch in ganz dünner Schicht undurchsichtiger erscheint, sodaß die Thermometer-Skala der Spindel weniger leicht bezw. erst nach längerer Zeit sichtbar wird, als bei derselben Milch in unverfälschtem Zustande. Es liegt danach auf der Hand, daß das Aussehen der Milch durch den Zuckerkalkzusatz verbessert wird und die auf die äußere Beurteilung begründete Vorkontrolle dadurch in ihrem Wert wesentlich beeinträchtigt werden kann. Man kann also sagen, daß durch den Zuckerkalkzusatz auch Entrahmungen bezw. Magermilchzusätze wenigstens äußerlich bis zu einem gewissen Grade verdeckt werden können.

Was nun den hauptsächlichsten Zweck anbelangt, den die Hersteller von Zuckerkalklösungen beabsichtigen, nämlich die Wirkung auf Rahm, so soll diese, wie bereits

eingangs erwähnt ist, darin liegen, daß das Schlagen des Rahmes leichter und rascher vor sich gehen und daß der geschlagene Schnee sich weniger rasch absetzen (zerfließen) soll, als dies sonst der Fall wäre; der Rahm soll also besser stehen. Diesbezügliche Nachprüfungen haben ergeben, daß der beabsichtigte Erfolg tatsächlich erreicht wird. Rahm ohne Zuckerkalk, der sonst 10 Minuten zu seiner Verwandlung in Schlagrahm erfordert, kann in kurzer Zeit, mit der einfachen Menge Zuckerkalk in 5 Minuten, mit der doppelten in 3 Minuten zu Schlagrahm geschlagen werden. Selbstverständlich spielen Fettgehalt und Säuregrad des Rahmes eine erhebliche Rolle bei der Zeitdauer des Schlagens. Der Vorteil der Zeitersparnis ist also nicht zu leugnen; er muß aber in den Hintergrund treten, da die Wirkung des Zuckerkalkes in anderer Beziehung für den Konsumenten nachteilig ist. Die Zeitersparnis ist nämlich nichts anderes als die Wirkung des Zuckerkalkes auf das Casein, das in einen stärkeren Quellungszustand versetzt wird und eine raschere Verdickung herbeiführt. Diese Verdickung tritt aber auch schon bei ungeschlagenem Rahm in sichtlichem Maße ein, sodaß dieser eine den Zuckerkalkzusätzen entsprechende dickflüssigere Konsistenz erhält und dadurch den Eindruck größerer Konzentration macht. Bei Milch haben wir diesen Vorgang auch schon erwähnt. Ferner ist der Beobachtung von Reiß beizupflichten, daß nämlich bei Anwendung der genannten Mengen Zuckerkalk ein gelblicheres Aussehen bei dem geschlagenen und bei dem ungeschlagenen Rahm eintritt und dadurch größerer Fettgehalt vorgetäuscht wird. Ferner ergibt die Geschmacksprüfung, daß der ohne Kalk geschlagene Rahm meistens vollmundiger ist als der mit Zuckerkalk geschlagene, was zweifellos daher rührt, daß in dem mit Zuckerkalk versetzten Rahm mehr Luft festgehalten wird. Diese Beobachtung dürfte in Übereinstimmung stehen mit derjenigen, daß der Zuckerkalk bisweilen eine Zunahme des Rahm-Volumens von 10 und mehr Prozent nach dem Schlagen hervorruft. Allerdings tritt diese Vermehrung nur unter bestimmten Bedingungen ein; sie zu ermitteln, gelang uns bisher nicht. Die Volumenvergrößerung dürfte aber jedenfalls als weitere Täuschungsmöglichkeit mit in Betracht zu ziehen sein.

Welchen Standpunkt man nun in nahrungsmittelrechtlicher Hinsicht zum Zuckerkalk-Zusatz zu Milch und Rahm einnehmen muß, bedarf eigentlich hiernach kaum noch weiterer Worte. Die soeben angestellten Betrachtungen geben unseres Erachtens genügend Anhaltspunkte für die unbedingte Annahme einer Verfälschung im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes. Die Merkmale der Verfälschung können verschiedener Art sein, da, wie aus obigen Ausführungen hervorgeht, Zuckerkalk auf Milch und Rahm Einwirkungen nach mehrfachen Richtungen hin auszuüben vermag. Man wird besonders bei Milch zwischen der Eigenschaft als Entsäuerungsmittel und Verdickungsmittel in gewissem Sinne unterscheiden müssen. Im Einzelfalle wird die Feststellung der Kalk- und unter Umständen auch der Saccharosemenge dafür ausschlaggebend sein. Sofern der Kalk in einer derartig erheblichen Menge vorhanden ist, daß er die Milch oder den Rahm alkalisch macht oder daß sogar eine Zersetzung des Milchzuckers und der Eiweißstoffe (bei letzteren durch Abspaltnng von Ammoniak) stattfinden kann, würde natürlich auch die Frage der Gesundheitsschädlichkeit in Frage kommen oder mindestens Verdorbenheit angenommen werden müssen. Bei geringen Zusätzen ist aber lediglich Verfälschung anzunehmen. Im allgemeinen wird man daher die Beimischung von Zuckerkalk allen jenen Fällen an die Seite stellen können, in welchen ebenfalls Hilfsstoffe verwendet sind, die das Publikum nicht erwartet und die auch überhaupt entbehrlich sind, also der Ware zur Täuschung dienende Eigenschaften bezw. den

Anschein besserer Beschaffenheit (fettreiches Aussehen, Frische etc.) verleihen, wie dies z. B. bei Farbstoffen, Bindemitteln, Präservesalz etc. der Fall ist. Man kann aber auch von einer direkten Verschlechterung sprechen. Schließlich ist nach der Judikatur des Reichsgerichts bezw. des preußischen Kammergerichts dem Begriff „Verfälschung“ schon damit genügt, daß das Wesen der Ware verändert wird (vergl. die Entscheidungen betr. Salicylsäure), was, wie durch unsere Versuche bewiesen sein dürfte, auch schon bei kleinen Zusätzen von Kalksaccharat der Fall ist.

Daran schließt sich der Vortrag:

Über den Nachweis von Fermenten unter besonderer Berücksichtigung der Milch.

Von

Dr. S. Rothenfußer.

Mitteilung aus der amtlichen Milchuntersuchungsstelle der Stadt München. (Chemische Abteilung als Nebenstelle II der Kgl. Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel.)

M. H.! Bevor ich in die Behandlung des Vortragsstoffes eintrete, gestatten Sie mir, bitte, eine kurze Begründung für die Wahl des Titels: „Über den Nachweis von Fermenten unter besonderer Berücksichtigung der Milch“. Ich wähle den Begriff „Ferment“ nicht etwa deshalb, weil er eine ältere Geschichte aufzuweisen hat, somit vielleicht ehrwürdiger ist, sondern deshalb, weil ich ihn für höherstehend halte als den Begriff „Enzym“. Freilich, wenn man dem Vorschlage Hansen's[1]) folgen will, den Begriff „Ferment“ vollständig auszuschalten, um von einer enzymatischen Wirkung, die von der lebenden Zelle vollständig unabhängig ist, zu sprechen und deren Betrachtung die Lehre von den Gärungserscheinungen anzureihen, welche sich mit dem Stoffwechsel der Organismen zu beschäftigen hätte, dann müßte ich den Begriff „Enzym“ wählen. Nun zeigen aber gerade die Erfahrungen der neueren Zeit, daß sich eine bestimmte Grenze zwischen den an die lebende Zelle gebundenen Fermenten und den von ihr in ein fremdes Medium abgestoßenen Enzymen nicht errichten läßt. Die Zelle kann während ihrer normalen Lebenstätigkeit bestimmte Enzyme ausscheiden, andere, nennen wir sie nun Fermente, zurückhalten, die von den erstgenannten prinzipiell verschieden sein sollen. Tritt nun eine Schwächung oder geeignete Aufhebung der Lebenstätigkeit der Zelle ein, so kann eine Loslösung von der Zelle doch von einer rein enzymatischen Wirkungsfähigkeit der Fermente begleitet sein, wie wir in der Hefeninvertase sehen können.

Wo wäre also hier die Grenze zwischen den beiden Begriffen zu ziehen? Wozu also den Begriff eines Fermentes vermeintlich bestimmter Art = Enzym einführen, wenn sich diese Art nicht einmal präzis definieren läßt. Und sie läßt sich nicht definieren, denn die Entwickelung freier Eigenkraft nach der Loslösung von der Energide, an

[1]) Arbeiten aus dem botanischen Institut Würzburg, III.

welche die Wirkung des Fermentes während des Lebens gebunden ist, spricht dagegen. Die Tatsache, daß nach der Zerstörung des Lebens in der Zelle durch geeignete Stoffe (wie Äther, Chloroform etc.) die Entwickelung fermentativer Energie sehr wohl erhalten bleiben kann (z. B. das invertierende Ferment von Monilia candida, und gewisse Endoenzyme tierischer Organe), dürfte ebenfalls nicht geeignet sein, dem Begriff Enzym eine feste Stütze zu geben.

Ich lasse also den Begriff Enzym, da er in den Bereich rein biologischer Betrachtung gehört, außer acht und stelle die katalytischen Erscheinungen, um die es sich bei dem heute zu besprechenden Gegenstande handelt, unter die Fermentwirkungen.

Wir haben also mit Stoffen zu tun, deren chemischer Aufbau im strukturellen Sinn uns unbekannt ist, von welchen wir aber wissen, daß sie in allen Fällen vom Organismus (wenn wir von den sogenannten anorganischen Fermenten, die wohl nicht zu Recht diesen Namen tragen, absehen) erzeugt werden und diesem förderlich oder, als Toxine, schädlich sein können.

Ein Hauptkennzeichen der Fermente bildet die katalytische Kraft. Der Umstand, daß so schwer oxydable Körper, wie die Eiweißstoffe im Organismus ohne energisch wirkende Substanzen und ohne hohe Temperatur abgebaut werden können, bildete für den Physiologen schon lange eine harte Nuß. Erst der neueren Zeit blieb es vorbehalten, hierüber Aufklärung zu geben durch den Nachweis, daß es Fermente bestimmter Art, die sog. Oxydasen, sind, welche als Sauerstoffüberträger diese gewaltige Arbeitsleistung vollbringen. Gekennzeichnet ist diese Art in bezug auf spezifische Energieleistung durch die Fähigkeit, direkt oder indirekt einen Oxydationsvorgang einzuleiten.

Wenn wir uns kurz daran erinnern wollen, welche Methoden uns zur Erkenntnis einer stattgehabten Erhitzung von Milch auf 80° und darüber bis zum Kochen dienen können, so sehen wir, daß hierfür im wesentlichen vier verschiedene Wege offen stehen.

1. Die Ausfällung von Casein und Fett durch freiwillige Gerinnung, Wirkung von Lab, durch organische oder anorganische Säuren oder Salze und nachfolgende qualitative Differenzierung oder quantitative Bestimmung der im Filtrat noch vorhandenen Eiweißstoffe.

2. Feststellung der Abwesenheit von Oxydasen, d. h. von Fermenten, welche die Eigenschaft besitzen, den Sauerstoff der Luft auf leicht oxydable Körper zu übertragen. Der Eintritt der Reaktion wird ersichtlich durch die Färbung eines vorher ungefärbten Körpers (Guajactinktur).

3. Feststellung der Abwesenheit von Stoffen, welche geeignet sind, eine Dissioziation des Wasserstoffsuperoxyds herbeizuführen; der freiwerdende Sauerstoff wird aktiviert; er wirkt energisch oxydierend und läßt das Auge die Reaktion in der Bildung eines Farbstoffes aus einem farblosen Körper erkennen.

4. Der Nachweis der Abwesenheit von Reduktasen, welche Farbstoffe wie Methylenblau zu entfärben vermögen.

Neben diesen hauptsächlich in Betracht kommenden Methoden finden sich auch noch Versuche, auf gekochte Milch zu schließen, wenn sich die Anwesenheit von Schwefelwasserstoff nachweisen läßt (Schreiner), eine Methode, die wohl einige Bedenken erregen dürfte. — Ich könnte noch mehrere, auch physikalische Methoden erwähnen, die aber wegen der geringen Unterschiede in den Ergebnissen bei gekochter und ungekochter Milch keine praktische Verwendung finden dürften.

Was die Methoden der Gruppe 1 betrifft, so wären sie zum Teil wohl gut verwendbar, wenn ihre Ausführung nicht soviel Zeit in Anspruch nähme. Ich verzichte daher mit Rücksicht auf die zur Verfügung stehende kurze Zeit an dieser Stelle auf ein näheres Eingehen auf diese Verfahren.

Dagegen können die in die Gruppe 2 und 3 fallenden Reaktionen zum raschen und sicheren Nachweis der An- oder Abwesenheit der Oxydasen oder Peroxydasen dienen. Ich wende mich daher direkt der Arnold'schen und Storch'schen Methode zu, welche bestimmt sind, nicht erhitzte Milch durch Farbenreaktionen nachzuweisen, während aus deren negativem Ausfall der Schluß auf stattgehabte Erhitzung der Milch gezogen werden kann.

Arnold's Guajactinktur-Reaktion.

Sie beruht auf der oxydierenden Kraft nicht erhitzter Milch. Die Wirkung der Oxydation zeigt sich in der Blaufärbung einer Lösung von Guajacharz. Es besteht eine große Literatur 1. darüber, wie man das Reagens herzustellen hat, und 2. über die Wirkung und Brauchbarkeit der Guajactinktur. Während die einen einer alkoholischen Harzlösung den Vorzug geben, befürworten andere, Auszüge aus dem Holz des Guajacbaumes zu verwenden. Viele, auch Arnold selbst, verwenden eine Lösung des Harzes in Aceton.

Eine Prüfung von 60 Guajactinkturen, welche von Glage[1]) vorgenommen wurde, lieferte das merkwürdige Ergebnis, daß von 31 Holztinkturen nur 14 und von 27 Harztinkturen nur 4 die Arnold'sche Reaktion gaben. Zwei ammoniakalische Tinkturen erwiesen sich als unbrauchbar. Es wird auch hervorgehoben, daß bei Anwendung von Guajactinktur stets eine Kontrollprobe notwendig ist.

du Roi und Köhler[2]) sprechen sich gegen die Methode aus mit der Begründung einer sehr labilen Zusammmensetzung und Wirksamkeit des Reagens. Arnold und Menzel[3]) empfehlen, die Tinktur aufzuschichten. Man könne dann stets mit sicheren Ergebnissen rechnen; auch sie halten eine Acetonharzlösung für besser als Holztinktur. Auch Weber bezeichnet die Reaktion als unzuverlässig, da eine und dieselbe und bei einer Vorprüfung brauchbar befundene Tinktur sich der Milch verschiedener Kühe gegenüber verschieden verhielt; er empfiehlt sie aber trotzdem als beste Methode.

Es wird ferner von verschiedenen Autoren (Wender, Weber, Zink)[4]) darauf hingewiesen, daß bei frischer Guajactinktur überhaupt keine Reaktion erfolge, insofern kein Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd gemacht wird. Siegfeld[5]) faßt die Ergebnisse seiner eigenen Arbeiten dahin zusammen, daß die Arnold'sche Methode eine vorzügliche Reaktion zum Nachweis einer Erhitzung der Milch darstelle, und daß sie von keiner anderen übertroffen werde — wenn man zufälligerweise eine gute Lösung zur Hand habe!

Was meine persönlichen Erfahrungen betrifft, so kann ich mich kurz fassen in der Mitteilung, daß ich im allgemeinen die Methode brauchbar gefunden habe, muß

[1]) Milch-Ztg. 1902, 31, 182.
[2]) Milch-Ztg. 1902, 31, 18.
[3]) Milch-Ztg. 1902, 31, 247.
[4]) Milch-Ztg. 1903, 32, 193.
[5]) Zeitschr. angew. Chem. 1903, 16, 764.

jedoch gleichzeitig erwähnen, daß sie in einzelnen Fällen versagte. Aufschichten der Reaktionslösung gewährleistet eine Verminderung der Fehlergebnisse. Ein Vorteil des Verfahrens scheint mir in dem Umstand zu liegen, daß die Reaktion auch bei verhältnismäßig stark gesäuerter Milch keine wesentliche Einbuße erleidet. Ich werde später noch darauf zurückkommen, wie man nach meiner Erfahrung eine Erhöhung der Sicherheit und Empfindlichkeit der Reaktion herbeiführen kann.

Einen Nachteil finde ich in dem häufig auftretenden Versagen des Verfahrens bei Untersuchung von Mischungen von gekochter und roher Milch. Von 103 Mischmilchen (10 % rohe und 90 % gekochte Milch) gaben 12 Proben keine Reaktion.

Bei Zusätzen von unter 10 % Rohmilch zu gekochter Milch muß von dem Verfahren Abstand genommen werden, weil der Ausfall der positiven Reaktionen eine starke Steigerung erfährt. Ferner dürfte der Umstand, daß beim Arbeiten unter gleichen Verhältnissen die Zeitdauer, welche zwischen dem Zusatz des Reagens und dem sichtbaren Eintritt der Reaktion liegt, ganz erheblichen Schwankungen unterliegt, immerhin geeignet sein, Unsicherheit in der Beurteilung hervorzurufen, ganz abgesehen davon, daß die Zeitdauer bis zum Eintritt der Reaktion überhaupt eine große ist. Bei der Wichtigkeit der Frage des Nachweises von roher Milch, namentlich zu Zeiten einer Seuchengefahr, sind Sicherheit und Schnelligkeit in der Ausführung die Hauptvorzüge eines Verfahrens.

Meine Beobachtungen bezüglich der Empfindlichkeit der Guajacholz-Acetonlösungen gegen Wasserstoffsuperoxyd in höherer Konzentration decken sich mit den Erfahrungen von Zink und Siegfeld. Die Wasserstoffsuperoxydlösung, welche mir zur Verfügung stand, war 1,3 %-ig und verursachte bei einem Zusatz von 3 Tropfen zu 10 ccm Milch in einer Reihe von Fällen eine deutliche Verzögerung des Reaktionsverlaufes. Ich möchte aber bemerken, daß ich nur 28 Versuche nach dieser Richtung gemacht habe.

Storch'sche Reaktion.

Das Storch'sche Verfahren erheischt eine eingehendere Besprechung, weil es, und mit Recht, am meisten Verwendung findet, wenn es sich darum handelt, nachzuweisen, ob eine Milch auf 80° und höher erhitzt worden ist oder nicht, und weil ich nach Besprechung dieses Verfahrens ein neues vorlegen will, das ich demonstrativ zu erläutern mir gestatten werde.

Das Storch'sche Verfahren stammt aus dem Jahre 1898 und ist aufgebaut auf die Beobachtung von Babcock und Russel, daß die Milch die Eigenschaft hat, Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und aktiven Sauerstoff zu zersetzen. Ferner fanden sie, daß Milch, welche auf 100° erhitzt war, diese Eigenschaft nicht mehr besass. Sie schrieben die Zersetzung einem trypsinartigen Ferment zu, welches sie Galactase nannten. In der Folge fand man noch mehrere Fermente in der Milch, unter anderem die sog. Katalase, welcher man jetzt die zersetzende Eigenschaft zuschreibt.

Notwendig zur Ausführung sind folgende beiden Lösungen[1]):

1. Paraphenylendiamin-Lösung: 1 g Paraphenylendiamin wird in 50 ccm warmen Wassers gelöst, die Lösung durch ein Papierfilter filtriert und dann in einem Tropfengläschen von braunem Glas an einem kühlen Ort aufbewahrt. Die Lösung ist 2 Monate lang brauchbar.

---

[1]) 40de Beretning fra den kgl. Veterinär- og Landbohöjskoles Laboratorium for landökonomiske Forsög, Kopenhagen 1898; diese Zeitschrift 1899, 2, 239.

2. Wasserstoffsuperoxyd-Lösung: Eine 1 %-ige Wasserstoffsuperoxyd-Lösung wird mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt und dazu eine sehr geringe Menge Schwefelsäure (1 ccm konz. Schwefelsäure zu 1 Liter Wasser) gesetzt. In einer braunen Flasche aufbewahrt, hält sich die Lösung gut.

Die Prüfung der Milch wird in folgender Weise vorgenommen:

Einen Teelöffel voll der zu prüfenden Milch (Rahm oder Molke) schüttelt man in einem Reagensglase mit einem Tropfen der Wasserstoffsuperoxydlösung und zwei Tropfen der Paraphenylendiaminlösung. Wird die Milch (Rahm, Molke) sofort stark gefärbt (Milch oder Rahm indigoblau, Molke violettrotbraun), so ist sie nicht bis 78° oder überhaupt nicht erwärmt worden. Wird die Milch deutlich, entweder sofort oder binnen ½ Minute hellblaugrau gefärbt, so ist sie auf 79—80° erwärmt worden. Wenn die Milch (Rahm) ihre weiße Farbe behält, oder nur einen äußerst schwach violetten Farbenton annimmt, so ist sie über 80° erwärmt worden.

Von saurer Buttermilch wird ein Teelöffel voll in das Reagensglas geschüttet, mit einem halben Teelöffel klaren Kalkwassers gut geschüttelt und mit den obigen Reagenzien versetzt. Nimmt diese Mischung eine blaue Farbe an, so ist der Rahm, aus dem die Buttermilch stammt, nicht bis 80° erwärmt worden; bleibt die Buttermilch ungefärbt, so ist der Rahm bis 80° oder darüber erwärmt worden.

Von Butter werden ungefähr 25 g in einem Becherglas geschmolzen, indem man das Glas in Wasser von höchstens 60° hält. Darauf wird das klare Butterfett abgegossen und der milchweiße Rückstand mit dem gleichen Volumen Wasser gemischt. Die ganze milchweiße Flüssigkeit wird in das Reagensglas geschüttet und mit 1 Tropfen der Wasserstoffsuperoxydlösung und 2 Tropfen der Paraphenylendiaminlösung versetzt. Wird die Flüssigkeit sofort blau, so ist der Rahm, aus dem die Butter stammt, nicht bis 80° erwärmt worden, nimmt sie keine (oder eine schwach violettrote) Färbung an, so ist der Rahm bis 80° oder darüber erwärmt worden.

Das Verfahren ist auf den dänischen Gesetzesvorschlag hin entstanden, zur Bekämpfung der Rindertuberkulose den Genossenschaftsmolkereien zu verbieten, Mager- und Buttermilch abzugeben, die nicht bis mindestens 85° erhitzt worden war. Die Storch'sche Reaktion hat hierbei außerordentlich gute Dienste geleistet. Daß zur Änderung und Verbesserung eine große Anzahl von Vorschlägen gemacht wurden, mag Sie ein Blick in die sehr umfangreiche Literatur lehren. Ich glaube die Besprechung dieser Literatur an dieser Stelle übergehen zu dürfen, da sie nach meiner Ansicht keine Verbesserungen gebracht hat. Aber eine kurze Kritik bitte ich mir zu gestatten mit Rücksicht darauf, daß ich am Schluß den Versuch machen werde, eine nach meiner Erfahrung eindeutigere und präzisere Reaktion in Vorschlag zu bringen.

Wenn auch die Storch'sche Reaktion gute Dienste leistet, so leidet sie doch unter einigen Mängeln.

Erstens sehe ich in der Definition der verschiedenartigen Tonwerte der Grundfarbe Blau, wie sie sowohl vom Autor selbst wie von vielen anderen, die sich mit dem Verfahren eingehender beschäftigt haben, gegeben werden, eine Gefahr für einen richtigen Schluß. Farbentöne, die als violett-rotbraun, schwach violettrot, indigoblau, oder nach Weber als tief dunkelviolett, dunkelviolett, violett, hellviolett und hellblau, mattviolett und mattblau, mattblau, violett und blauschimmernd bezeichnet werden, bestimmt zu treffen und wiederzuerkennen, halte ich für äußerst schwierig.

Weber unterscheidet allein 7 Farbentöne und fügt bei dem abgeänderten Verfahren noch blaugrau, hellblaugrau, blaugrau schimmernd, mattgraugelb, hellgraugelb

usw. usw. als solche hinzu. Diese Tonwerte in jedem Falle zu erkennen, setzt sehr sensible Augen voraus, die, glaube ich, nicht Gemeingut sind. Wir müßten sie aber doch haben, wenn wir die Schlüsse ziehen wollten, die als gewinnbar hingestellt werden. Jedenfalls glaube ich nicht zu weit zu gehen, wenn ich behaupte, daß das Reaktionsprodukt, welches wir bei der Ausführung des Nachweises nach Storch erhalten, sich nicht in einer Farbe von wünschenswerter Bestimmtheit darstellt. Außerdem möchte ich darauf hinweisen, daß die Reaktion bei vorgeschrittener Säuerung in roher Milch entweder überhaupt nicht eintritt, oder keinen sicheren Schluß zuläßt. Was nun die Ringprobe betrifft, so gebe ich die Erfahrung Weber's wieder, der schreibt: „Das Ergebnis dieser Untersuchungen, sowohl mit Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd nach Storch, als auch von käuflichem Wasserstoffsuperoxyd ist für die Praxis nicht brauchbar. Es sind zwar Unterschiede zwischen roher und gekochter Milch zu konstatieren, dieselben können aber als einwandfrei nicht bezeichnet werden."

Die Frage: „Wie verhalten sich die Storch'sche und die abgeänderte Storch-sche Probe bei Verwendung einer 3 Monate alten Paraphenylendiaminlösung, beantwortet Weber wie folgt:

a) Die Ringprobe mit Zusatz von Storch's Wasserstoffsuperoxyd: Rohe Milch gibt einen dunkelviolettbraunen, gekochte einen hellrotbraunvioletten Ring, welcher etwas nachdunkelt. Als eine einwandsfreie Reaktion kann dieses Ergebnis nicht angesehen werden.

b) Die Ringprobe mit Zusatz von käuflichem Wasserstoffsuperoxyd: Rohe Milch gibt eine tiefbraunschwarzblaue, gekochte einen hellrotbraunen Ring, welcher allmählich etwas dunkler wird. Dieser Unterschied ist zwar schärfer, als der bei Verwendung von Storch's Wasserstoffsuperoxyd beobachtete, als einwandfrei kann derselbe aber auch nicht gelten.

c) Die Schüttelprobe mit Zusatz von Storch's Wasserstoffsuperoxyd: Rohe Milch ergibt violette, gekochte mattrotbraune Färbung. Ein Unterschied ist zwar bemerkbar, derselbe ist aber für die Praxis nicht zu verwenden.

d) Die Schüttelprobe mit Zusatz von käuflichem Wasserstoffsuperoxyd: Rohe Milch zeigt sofort tiefschwarzblaue, gekochte mattrotbraune Färbung, welche allmählich bis zu violett nachdunkelt.

Storch empfiehlt die Verwendung nur frischer Lösung, wenngleich er sagt, sie sei 2 Monate lang brauchbar. Wir haben gesehen, welche großen Verschiebungen die Tonwerte der bei der Reaktion entstehenden Farben erleiden, wenn ungleichalterige Lösungen verwendet werden. In dieser geringen Haltbarkeit des Reagens scheint mir ein großer Mangel des Verfahrens zu liegen. Ich verzichte darauf, die Ansichten der vielen Autoren alle wiederzugeben; die Vorzüge und Mängel, welche der Methode nach dieser oder jener Richtung eigen sind, sind Ihnen aus der Literatur oder Praxis bekannt, sodaß es mit den wenigen Punkten, die ich kritisch erwähnt habe, sein Bewenden haben möge.

Es wären ferner noch eine Reihe von Verfahren zu erwähnen, wie z. B. das von du Roi und Köhler, welche Jodkalium-Stärkelösung verwenden, eine Reaktion, die übrigens schon Storch angegeben hat, die aber auf keinen Fall zuverlässig sein kann, weil Jod sehr leicht abgespalten werden kann, ohne daß fermentative Wirkung vorliegt. Übrigens kann Wasserstoffsuperoxyd allein in geeigneter Konzentration schon im Sinne der Reaktion wirken. Ferner wurden Kreosot, Anilin, Toluidine, Amidophenole, Dimethylparaphenylendiamin (sehr wenig haltbar) u. s. w. zum Nachweis ungekochter Milch verwendet, doch hatten diese Reagentien alle den Nachteil, daß sie ent-

weder noch weniger haltbar waren als das Paraphenylendiamin, oder die entstandenen Farben waren weniger deutlich oder die Reaktion erfolgte zu langsam. Kurzum, sie fanden keine Anwendung.

Wennschon ich persönlich die beiden Reaktionen von Arnold und von Storch als in den meisten Fällen zweckentsprechend bezeichnen möchte, so wurde ich doch durch die verschiedenen gegenteiligen Urteile sowohl, wie durch die Forderungen der Praxis angeregt, nach einem Verfahren zu suchen, welches ein eindeutigeres Reaktionsbild gibt und möglichst in allen Fällen sichere Schlüsse zuläßt.

Da namentlich im Sommer häufig Beschwerden über die Anlieferung gekochter Milch einlaufen, gilt es auch oft, zu entscheiden, ob diese Beschwerden berechtigt sind. Ferner kann man zur Zeit einer Seuchengefahr in die Lage versetzt werden, Massenfeststellungen machen zu müssen. Um dieses zu ermöglichen und dem Untersuchenden das Bewußtsein der Sicherheit zu geben, ist aber eine eindeutige Reaktion notwendig. So leicht zersetzliche Körper, wie das Paraphenylendiamin, dessen Lösung durch die Zersetzungsprodukte alsbald dunkelbraun gefärbt wird und flockige Ausscheidungen zeigt, ist als solches zur Verwendung nicht geeignet, weil die in Lösung befindlichen stark gefärbten Zersetzungsprodukte die äußere Erscheinung der Reaktion, welche gerade maßgebend sein soll, stark beeinflußen oder unter Umständen sogar unkenntlich machen und weil der Verlauf der Reaktion auch quantitativ ein anderer ist.

Ich möchte nun die Ansicht vertreten, daß eine eindeutige Farbenreaktion in einer so undurchsichtigen Flüssigkeit, wie Milch, nur dann zu gewinnen ist, wenn die entstehende Farbe sehr reine, feurige Töne aufweist.

Wenn man eine Farbe mit vielen Nebentönen definieren muß, wird es stets schwer sein, zu verschiedenen Zeiten gleiche Schlüsse zu ziehen. Am besten ist es natürlich, wenn man mit klarer, möglichst farbloser Flüssigkeit arbeiten kann und als Reaktionsprodukt einen in Lösung bleibenden, feurigen Farbstoff gewinnt, der sich also leicht und sicher erkennen und definieren läßt. Denn in der Kontrollprobe, wenn eine solche überhaupt nötig wäre, habe ich dann eine unzweifelhafte Wesensdifferenz.

Eine derartige Erwägung bestimmte mich auch, diese Idee bei dem Nachweis von Fermenten in der Milch zu verfolgen. Bei verschiedenen dialytischen Arbeiten und anderen Versuchen mit Fermenten machte ich die Wahrnehmung, daß die Angaben der Literatur, die Fermente würden durch die gewöhnlichen Fällungsmittel nnd Suspensionen mit niedergerissen, nicht absolut zu nehmen sind. Ich machte zahlreiche Fällungsversuche mit einer Anzahl organischer und anorganischer Fällungsmittel, aus denen ich für heute nur eines herausgreifen kann, welches mir geeignet schien, dem gedachten Zweck zu dienen; es ermöglicht, auf einfache Weise, ohne Anwendung von Wärme ein bei einmaliger Filtration schon absolut klares und — darin liegt das Wesentliche — für den Nachweis von Fermenten ganz vorzüglich geeignetes Serum herzustellen.

Die Fällung von Fett und Casein wird bewerkstelligt durch basisches oder neutrales Bleiacetat. Die Filtration, welche sehr rasch von statten geht, kann sofort vorgenommen werden. Versetzt man dieses klare Serum mit Wasserstoffsuperoxyd und beispielsweise mit Paraphenylendiamin, so sieht man, daß die Reaktion mit der Entstehung einer saftig grünen Farbe einsetzt, welcher über Rotbraun ein unreines Violett folgt. Serum von gekochter Milch erleidet absolut keine Farbenveränderung, insoweit ein frisches Reagens verwendet wird; im andern Fall zeigt es die Eigenfarbe des Reagenzes. Ich möchte schon an dieser Stelle erwähnen, daß man von

einer wässerigen Lösung von Paraphenylendiamin, welche bislang immer verwendet wurde, zweckmäßig absieht. Meine Versuche, die Lösung von Paraphenylendiamin haltbarer zu machen, führten zu dem Ergebnis, die Lösung nach folgender Vorschrift herzustellen: 2,0 g Paraphenylendiaminchlorhydrat werden in 30,0 ccm Wasser gelöst und mit 96 %-igem Alkohol auf 100 ccm gebracht. Bei Anwendung von nur 20 ccm Wasser erfolgt noch Auskrystallisieren des Paraphenylendiamins. In diese Lösung gießt man zweckmäßig etwas Quecksilber, etwa so viel, daß dasselbe beim Umdrehen der Flasche eine halbfingerbreite Schicht bildet. Die Flasche stelle ich dann mit dem Kork nach unten in ein passendes Becherglas. In dieser Weise aufbewahrt, wenn möglich auch noch in brauner Flasche, hält sich das Reagens ungleich länger. Diese Art der Aufbewahrung hat sich bei einer Reihe von Reagentien (wie Diphenylhydrazin u. s. w.) vorzüglich bewährt.

Die Reaktion ist also, wie Sie sehen, bei dieser Art der Ausführung schon deutlicher, man hat vor dem Eintritt der Reaktion eine farblose klare, nach der Reaktion eine stark gefärbte Flüssigkeit vor sich. Die Reaktion ist empfindlicher geworden; man verwendet zweckmäßig wenig Reagens und kann die Reaktion sehr schön verfolgen. Die Beobachtung des Fortschrittes der Reaktion ist geeignet, Aufschlüsse über die Beteiligung verschiedener Körper an der Reaktion zu geben und möchte ich mir Mitteilungen hierüber noch vorbehalten, da die Arbeiten noch nicht abgeschlossen sind. — Damit möchte ich aber nicht zufrieden sein, weil Beginn und Schluß der sichtbaren Reaktion doch vielleicht 1/2—1 Minuten, je nach der Temperatur, auseinander liegen und die Haltbarkeit des Reagens trotz erwähnter Aufbewahrungsart immer noch eine verhältnismäßig geringe ist.

Es handelt sich darum, ein farblos oder fast farblos bleibendes Reagens oder wenigstens in Lösung haltbare Komponenten zu finden, welche vor dem Gebrauch einfach zu mischen sind oder nacheinander der Milch oder dem Serum zugesetzt werden. Neben zahlreichen negativen und schwach positiven Ergebnissen kann ich nun auch über positive Versuchsergebnisse berichten. Für heute will ich in Kürze nur der nach meiner Ansicht positiven Erwähnung tun. Bevor ich die Reaktionen vorführe, möchte ich zunächst die Art der Serumgewinnung beschreiben.

Herstellung von Milchserum mit basischem Bleiacetat.

Eine große Reihe von Versuchen mit neutralem und basischem Bleiacetat ergab die Brauchbarkeit der mit beiden Reagenzien gewonnenen Sera für den Nachweis der nicht zerstörten Fermente. Wenn ich in der Folge nur von basischem Bleiacetat spreche, so liegt der Grund hierfür lediglich darin, daß Reaktion und Ausscheidung hiermit schneller erfolgen und auch die Struktur des Niederschlags ein noch rascheres Filtrieren der dünnbreiigen Masse ermöglicht. Die Filtration geht äußerst schnell von statten, kann aber, wenn ein Bedürfnis besteht, noch beschleunigt werden durch Anwärmen der Flüssigkeit auf etwa 30—40°. Für gewöhnlich sehe ich von einer Erwärmung ab, da Zusatz des Fällungsmittels, Schütteln und Abfiltrieren des zum Nachweis der Fermente nötigen Filtrates ohnehin nur etwa eine Minute erfordern. Wenn es sich aber darum handelt, sehr schnell große Mengen des Serums zu gewinnen, empfehle ich ein leichtes Anwärmen. Eine sehr schätzbare Eigenschaft des Bleiserums ist in seiner absoluten Wasserklarheit zu finden. Daß dadurch der Möglichkeit einer eindeutigen Farbenreaktion ein ganz erheblicher Vorschub geleistet wird, dürfte keinen

Widersacher finden. Tatsache ist nun auch, daß die Reaktion, wie man sich leicht überzeugen kann, von einer Eindeutigkeit ist, die man, glaube ich, als absolut bezeichnen dürfte, denn es stehen sich nach Zusatz des Reaktionsmittels bei Anwendung von einer Vergleichsprobe (Serum von gekochter Milch,) eine farblose, klare und eine intensiv feurigfarbige, aber ebenfalls klare Flüssigkeit gegenüber. Ein weiterer Vorteil des Bleiserums in der gedachten Verwendung dürfte in seiner praktisch unbegrenzten Haltbarkeit zu finden sein. Ich habe Serum nach halbjährigem Stehen im Eisschrank auf die Anwesenheit von Fermenten untersucht und die erfolgte Reaktion in gleich eindeutiger Weise positiv gefunden. Man ist also in der Lage, eine Milch, sei es zur Uruntersuchung oder zur späteren Nachprüfung, in gerichtlichen Fällen als Beleg u. s. w. beliebig lange in besprochener Art zurückzustellen. Will oder kann man die Probe nicht auf Eis aufbewahren, dann setzt man zweckmäßig mehr basisches Bleiacetat hinzu, etwa 12 ccm auf 100 ccm Milch. Die Aufbewahrung auf Eis ist natürlich besser. Ein weiterer Vorteil liegt in der Möglichkeit, das Serum ohne Anwendung von Hitze gewinnen zu können. Wenngleich man selbstverständlich bei der Prüfung von Milch auf stattgehabte Erhitzung das Serum nicht erhitzen darf, so möchte ich dies doch hervorheben, weil man das Bleiserum auch noch für weitere Untersuchungen verwenden kann, z. B. zum Nachweise von Nitraten in der Milch und hierzu kann eben auch ein aus irgend einem Grunde erhitztes Serum verwendet werden. Ich habe derartiges Serum auch schon vor mehr als einem Jahr in der Praxis angewendet, wenn ich gerade ein Bleiserum von einer anderen Untersuchung her hatte. Ich bin aber weit entfernt, diese Herstellung des Serums für den Nachweis von Nitraten zu empfehlen, weil die Entfernung des überschüssigen Bleies vor dem Nachweis der Salpetersäure für die Praxis viel umständlicher ist, wie z. B. die Herstellung des Serums durch Erhitzen der Milch mit Chlorcalcium.

Neben der absoluten Klarheit, Haltbarkeit, mehrseitigen Verwendungsfähigkeit etc. dürfte aber die rasche Herstellbarkeit des Bleiserums nicht zu übersehen sein. Nach zahlreichen Versuchen hat sich ergeben, daß ein Zusatz von 5 ccm Bleiessig zu 100 ccm Milch genügt, um ein rasch filtrierendes, klares Serum zu erhalten. Bei besonders fettreichen Milchen empfiehlt es sich, 6 ccm Bleiessig zu nehmen. Nach dieser Erfahrung wähle ich also einen Zusatz von 6 ccm für alle Milche, weil bei uns in Oberbayern sehr viele fettreiche Milche vorkommen, bezw. solche die Regel bilden. Für besondere Zwecke, z. B. bei Rahm kann man entsprechend mehr Bleiessig zusetzen. Ein größerer Zusatz schadet der Nachweisbarkeit von roher Milch nicht, jedoch wird bei Zusatz eines zu großen Überschusses von Bleiessig zur Milch die Filtrationsgeschwindigkeit herabgesetzt. Am besten wird es daher wohl sein, wenn man 6 ccm als Normalmenge wählt.

Nach dem erfolgten Zusatz des Bleiessigs schüttelt man gehörig und darauf filtriert man. Erwärmt man vor dem Zusatz das Fällungsmittel auf dem Wasserbade, dann ist die Ausscheidung von derberer Form und die Filtration geht, wie ich schon erwähnte, noch rascher von statten. Das Filtrat ist absolut klar und kann direkt zum Nachweise der Fermente benutzt werden.

Reaktion mit Paraphenylendiamin-Guajacol-Lösung.

Als sehr geeignetes, sofort wirkendes und außerordentlich haltbares Reagens zum Nachweise von Fermenten in der Milch möchte ich folgendes empfehlen:

1,0 g Paraphenylendiamin wird in 15 ccm Wasser gelöst und mit einer Auflösung von 2,0 g Guajacol in 135 ccm 96 %-igem Alkohol vermischt. Dieses Reagens ist wasserklar, vollkommen farblos und sehr lange haltbar. Ich zeige Ihnen ein Reagens vor, welches ein halbes Jahr alt ist und kaum eine erwähnenswerte Veränderung aufweist.

Das Reagens wirkt, wie Sie sich überzeugen werden, sehr rasch; die Reaktion hat mit den Eigenreaktionen von Paraphenylendiamin und Guajacol nichts zu tun; die optische Synthese der Farben der Einzelreagenzien ergibt eine ganz andere Farbe. Auch die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei dem vorerwähnten Reagens eine ungleich größere als bei den Komponenten, namentlich dem Guajacol. Ich werde später noch darauf zurückkommen.

Die Reaktion wird in der Weise ausgeführt, daß man dem Bleiserum etwas Wasserstoffsuperoxyd zusetzt (vielleicht 1—2 Tropfen von etwa 0,3 %-igem Wasserstoffsuperoxyd auf etwa 10 ccm Serum) und dann etwas von dem Reagens. Es kommt gar nicht darauf an, ob man einige Tropfen Reagens mehr oder weniger zusetzt, es wird hierdurch lediglich die Menge des entstehenden Farbstoffes beeinflusst, nicht aber der Farbenton selbst, worin ein großer Vorzug des Reagens liegen dürfte. Setzt man sehr viel von dem Reagens hinzu, dann tritt gleich eine violettintenartige Farbe von sehr großer Färbekraft auf. Ein Verdünnungsversuch gibt ein auffallendes Ergebnis; die auftretende Farbe ist ein leuchtendes klares Violett. Es entsteht also in diesem Fall aus zwei farblosen Reagenzien ein Körper von stark leuchtender Farbe; das Serum von gekochter Milch dagegen bleibt farblos.

Ich habe die Reaktion bei etwa 500 verschiedenen Milchproben angewendet und habe in keinem einzigen Falle einen Reaktionsausfall erhalten. Die Eindeutigkeit der Reaktion scheint mir gegeben. Das Reagens kann auch mit stets gleichem Erfolg der Milch selbst zugegeben werden, ganz gleichgültig, ob man aufschichtet oder schüttelt. Die Farbe ist sehr beständig, worin ebenfalls eine Annehmlichkeit zu finden sein dürfte, und sie zeigt auch in Milch selbst einen leuchtenden Ton. Ein Vorzug der Reaktion liegt meines Erachtens auch in dem Umstande, daß man ganz geringe Zusätze von roher Milch zu gekochter noch nachweisen kann.

Zusätze von 1 % lassen sich leicht nachweisen, sogar 1 Teil roher Milch in 200 Teilen gekochter ergibt noch eine deutliche Reaktion. Es ist diese Empfindlichkeit, soviel ich habe in Erfahrung bringen können, von keiner der bisherigen Reaktionen erreicht. Auch die Literatur gibt als höchste Empfindlichkeit 5 : 100 und zwar nur bei Anwendung ganz frischer Reagenzien für die Storch'sche Reaktion an.

Ich habe auch den Einfluß verschiedener Chemikalien, insbesondere der Konservierungsmittel, auf das Reagens und die Methode festgestellt, mit dem Ergebnisse, daß es gegen dieselben äußerst unempfindlich ist. Die Arbeiten hierüber, insbesondere aber über die Einwirkung von Natriumbicarbonat, phosphorigsaurem und unterphosphorigsaurem Natrium, Chromsäure etc. sind noch nicht abgeschlossen, doch möchte ich in nachstehender Tabelle eine Übersicht geben über das Verhalten von Milch, welche mit einigen der häufigst verwendeten Konservierungsmittel versetzt ist.

Die Reaktion trat mit ungekochter Milch ein bei:

Zusatz zur Milch	Milch: mit Paraphenylendiamin	Milch: mit Paraphenylendiamin-Guajacol	Mit Bleiessig hergestelltes Serum: mit Paraphenylendiamin	Mit Bleiessig hergestelltes Serum: mit Paraphenylendiamin-Guajacol
Borsäure 1 : 100	sofort	sofort	sofort; etwas braunviolett	sofort schön klar violett
Benzoesäure 0,5 : 100	nicht	sofort	braunviolett	desgl.
Salicylsäure 0,1 : 100	sofort	sofort	desgl.	desgl.
Natriumcarbonat 1 : 100	nicht	sofort	desgl.	sofort schön violett
Kaliumdichromat 0,1 : 1000	nicht zu verwenden	sofort	desgl.	sofort rein violett
Natriumsulfit 0,2 : 100	nicht	nicht	desgl.	desgl.
Natriumthiosulfat 0,1 : 100	nicht	nicht	nicht	violett, aber etwas schwächer
Formaldehyd 1 : 1000	sofort	sofort	schmutzig braunviolett	schön violett
Chloroform, 5 Tropfen zu 100 ccm	sofort	sofort	braunviolett	desgl.
Quecksilberchlorid 0,1 : 1000	sofort	sofort	desgl.	rein violett
Senföl, 1 Tropfen auf 100 ccm	sofort	sofort	desgl.	desgl.

Es hat sich bei den Versuchen ergeben, daß bei Anwesenheit von Konservierungsmitteln der Nachweis einer stattgehabten Erhitzung der Milch in dieser selbst häufig nicht mehr geführt werden kann, während er im Serum noch glatt gelingt. Wer je versucht hat, in verhältnismäßig stark gefärbte Lösungen Suspensionen zu bringen, die geeignet sind, den Eindruck von Weiß zu erzeugen, der wird mir beipflichten, wenn ich behaupte, daß ein einwandfreier Nachweis in schwierigeren Fällen nur im Serum geführt werden kann. Der positive Ausfall der Reaktion in Milch selbst ist natürlich beweisend, aber das scheinbare Ausbleiben der Reaktion in Milch, ist noch nicht beweisend, daß nicht doch rohe Milch vorliegen kann. Im Serum kann man in solchen Fällen immer noch deutliche Färbung erkennen, die sofort eintreten muß. Es ist eben die Farbschicht, die zur Wirkung auf das Auge kommen kann, bei Verwendung von Milch eine äußerst dünne. In Fällen der Anlieferung konservierter Milch dürfte es daher immer angezeigt sein, beim Ausbleiben einer positiven Reaktion in der Milch selbst in vorgeschlagener Weise zu verfahren.

Es sei auch noch bemerkt, daß selbst mit Kaliumdichromat konservierte Milchproben den Nachweis ungekochter Milch gestattet, wenn in der vorgeschlagenen Weise verfahren wird, weil die Chromsäure durch das Blei quantitativ ausgefällt wird und mit dem Casein und Fett auf dem Filter bleibt. Nach keiner der anderen Methoden, kann der Nachweis bei Gegenwart von Chromaten geführt werden.

Sonstige Reaktionen zur Erkennung von erhitzter Milch.

Ich möchte zunächst noch ein weiteres Reagens bekannt geben, welches in gleicher Weise zum gleichen Zwecke Verwendung finden kann und sich wie das vorerwähnte durch Farblosigkeit und große Haltbarkeit auszeichnet. Serum von roher Milch läßt mit diesem Reagens ein prachtvolles Violett entstehen, welches sich durch große Beständigkeit auszeichnet und mit Äther ausgeschüttelt werden kann.

Dieses Reagens ist, wie folgt, zusammengesetzt: 1,0 g Paraphenylendiaminchlorhydrat wird in 15 ccm Wasser gelöst und eine Auflösung von 2,0 g Thymol

in 135,0 ccm 96 %-igem Alkohol beigemischt. Das Reagens stellt eine klare, farblose Flüssigkeit dar.

Gestatten Sie mir nun noch, daß ich über einige andere Fermentreagenzien, die ich ebenfalls für gut brauchbar halte, einige Worte spreche.

Es ist hier zu nennen eine Mischung von 2 Volumen einer 2 %-igen α-Naphtylamin-Lösung und 1 Volumen der bereits oben erwähnten 2 %-igen alkoholischen Paraphenylendiamin-Lösung.

Die Reaktion erfolgt in essigsaurer Lösung und wird, wie folgt, ausgeführt: Zu etwa 10 ccm Serum setzt man 1—2 Tropfen 0,3 %-igen Wasserstoffsuperoxyds und einige Tropfen des angeführten Reagens. Dann versetzt man mit etwas verdünnter Essigsäure. Es tritt bei Serum von roher Milch sofort eine intensiv blaue Färbung auf; bei Serum von gekochter Milch tritt keine Veränderung ein.

Ferner zeigt eine sehr schöne Farbenreaktion eine Mischung aus gleichen Teilen von 2 %-iger α-Naphtylamin-Lösung und 2 %-iger Benzidin-Lösung. Die Reaktion erfolgt in schwach essigsaurer Lösung. Die Farbe ist rotviolett.

Auch eine Mischung von gleichen Teilen 2 %-iger alkoholischer Lösungen von α-Naphtylamin und Diphenylhydrazin gibt in gleicher Weise, wie die vorstehenden Reagenzien angewandt, eine rote Farbe, welche in essigsaurer Lösung in Rotviolett übergeht.

Endlich sei noch eine sehr schöne Reaktion erwähnt, welche man mit Benzidin erhält. Das Benzidin hat bisher nur beim Blutnachweis Verwendung gefunden. Ich möchte darauf aufmerksam machen, daß es aber auch zum Nachweis der Peroxydasen im Serum nicht erhitzter Milch vorzüglich verwendbar ist, wenn auch nicht in der Art, in der es beim Blutnachweis geschieht. Es wird zu diesem Zweck eine Lösung von Benzidin in Eisessig verwendet. Ich wende es bei Milch in einer 2 %-igen alkoholischen Lösung an. Die Ausführung der Reaktion geschieht in folgender Weise: Zu etwa 10 ccm Serum gibt man etwa 2 Tropfen 0,3 %-iger Wasserstoffsuperoxydlösung, etwa 5—10 Tropfen Benzidinlösung und etwas verdünnte Essigsäure. Es tritt sofort eine schön blaue Färbung auf. Die Lösung ist vollkommen klar. Beim Serum von gekochter Milch tritt keine Reaktion ein.

Beiläufig will ich bemerken, daß auch die Guajactinktur in ihrer Anwendung als Reagens gegenüber mit Bleiessig hergestelltem Serum an Zuverlässigkeit gewinnt, namentlich beim Aufschichten.

Zum Schlusse will ich noch hervorheben, daß ich auch eine Reihe auf andere Weise hergestellter Sera auf ihre Verwendbarkeit für die obigen Reaktionen untersucht habe, z. B. natürliches Serum, ferner solche, welche mit Essigsäure, Mineralsäuren, Aceton, Salzen und Asaprol gewonnen waren. Sie sind aber insgesamt nicht oder nicht in dem Maße geeignet, wie das mit Bleiessig hergestellte Serum, weshalb ich von einer Besprechung dieser Reaktionen im einzelnen absehen will.

Weitere Arbeiten über diesen Gegenstand, namentlich auch über die Wirkung von Säuren und Basen auf die Farbstoffe, ferner über die quantitative Bestimmung des Gehalts an Mischungen von roher und erhitzter Milch sind in Ausführung und Vorbereitung.

Um Irrtümern vorzubeugen sei noch erwähnt, dass sich die sämtlichen angeführten Reagenzien auch auf Milch direkt verwenden lassen, doch ist die Verwendung von mit Bleiessig hergestelltem Serum in allen Fällen zuverlässiger und absolut eindeutig; dieses Serum ist daher vorzuziehen.

Darauf folgt der Vortrag:

Eine Reaktion zur Erkennung und Unterscheidung von Kunsthonigen und Naturhonigen.

Von

Dr. J. Fiehe in Straßburg.

Von der theoretischen Erwägung ausgehend, daß der Kunsthonigfabrikant mit ganz anderen, ich möchte sagen, gröberen Mitteln arbeitet, um das Produkt der Biene, den Honig, nachzumachen, möchte ich Sie auf eine Reaktion aufmerksam machen, welche durch die Fabrikation der Kunsthonige selbst bedingt wird. Wenngleich diese Reaktion keine endgültige Lösung der Kunsthonigfrage bedeuten soll, so hoffe ich doch, daß sie dazu beitragen wird und vielleicht den Anstoß gibt zu weiteren Untersuchungen in dieser Hinsicht, die ich leider bisher nicht ausführen konnte.

Die Fragen, die ich mir bei Beginn meiner Untersuchungen vorlegte, waren etwa folgende: Unter welchen Bedingungen arbeitet die Biene bei Bereitung des Honigs und unter welchen der Fabrikant bei Herstellung seines Kunstproduktes? Enthält der Kunsthonig Körper, welche in keinem Naturhonig enthalten sein können? Bedingt die normale Herstellung der Kunsthonige die Gegenwart solcher Körper?

Die Beantwortung dieser Fragen war nach meinen Erwägungen etwa folgende: Die Biene sammelt fertig gebildeten Invertzucker der Blüte und invertiert etwa vorhandene Saccharose mit Hilfe von Enzymen. Eine völlige Aufklärung der Arbeiten der Biene ist bisher nicht erfolgt, doch ist es wahrscheinlich, daß die Enzyme die Spaltung der Saccharose bewirken und die Säuren mehr einen konservierenden oder einen anderen Zweck erfüllen. Alle diese Arbeiten nimmt die Biene bei nicht wesentlich erhöhter Temperatur (Körpertemperatur) vor. Dieses alles ist darum wichtig, weil der Kunsthonigfabrikant unter ganz anderen Versuchsbedingungen arbeitet. Er invertiert Rübenzucker mit Hilfe von Säuren bei bedeutend erhöhter Temperatur.

Aus der Literatur [1]) ist nun ersichtlich, daß die Fruktose durch Säuren leicht zersetzt wird. Es gibt zwar Inversionsmethoden, welche die Herstellung eines fast reinen, von Zersetzungsprodukten freien Invertzuckers ermöglichen, doch diese werden nach meinen Erfahrungen bei der Herstellung der Kunsthonige bisher nicht angewendet. Es liegt auch gar nicht im Interesse des Kunsthonigfabrikanten, einen völlig reinen Invertzucker herzustellen, sondern viel eher einen solchen, der einen größeren Gehalt an Nichtzucker aufzuweisen hat, wegen der Bedeutung, welche dem Nichtzucker bei Beurteilung der Honige von unserer Seite aus beigelegt wird.

Aus diesen Erwägungen ergibt sich, daß die Kunsthonige wahrscheinlich Zersetzungsprodukte der Fruktose aufweisen werden, die in keinem Naturhonig enthalten sein können und dürfen. Der Nachweis dieser Zersetzungsprodukte mußte also auch naturgemäß einen Nachweis der Kunsthonige ermöglichen.

[1]) Vergl. Lippmann, Chemie der Zuckerarten, S. 900--912.

Diese rein theoretische Folgerung hat sich in der Tat bewahrheitet. Die Kunsthonige, welche mir zur Verfügung standen, und zwar solche bester wie schlechtester Qualität, besitzen in mehr oder minder großer Menge derartige Zersetzungsprodukte der Fruktose.

Der Nachweis dieser Körper kann leicht in folgender Weise ausgeführt werden:

Einige Gramm Honig werden im Mörser mit etwas Äther verrieben und der Äther wird in ein kleines Porzellanschälchen abfiltriert. Der völlig trockene Rückstand wird mit einigen Tropfen einer Resorcin-Salzsäure befeuchtet (1,0 g Resorcin auf 100 g rauchende konzentr. Salzsäure vom spez. Gew. 1,19). Bei Gegenwart von Zersetzungsprodukten tritt eine orangerote Färbung auf, welche rasch in Kirschrot und dann in Braunrot übergeht. Die Färbung ist sehr intensiv und nicht zu verkennen. Naturhonige geben diese Reaktion nicht. In der Literatur finden wir eine Reaktion auf Saccharose von B. Rayman[1]) angegeben, die darin besteht, daß man Zucker mit Resorcin-Salzsäure kocht, wodurch dann eine Rotfärbung entsteht. Diese Färbung wird den durch die konz. Salzsäure sich bildenden Huminsubstanzen zugeschrieben. In der von mir ausgeführten Art und Anwendung ist die Reaktion neu. Sie ist außerordentlich empfindlich und vermag auch einen geringen Zusatz von Kunsthonig zu Naturhonig nachzuweisen.

Bei meinen Untersuchungen beobachtete ich auch bei zweifellos echten Honigen minimale, rasch verschwindende rosa bis orangerote Färbungen, die ich nicht unerwähnt lassen möchte, um von vornherein Irrtümer nach dieser Richtung hin auszuschließen. Diese Reaktion ist darauf zurückzuführen, daß die Fruktose in Äther nicht völlig unlöslich ist. Behandelt man nun den Ätherrückstand mit Resorcin-Salzsäure, so tritt momentan eine Zersetzung der minimalen Fruktosemengen und deshalb eine schwache Färbung ein. Eine Verwechselung dieser normalen Reaktion mit der auf Kunsthonig ist aber, wie die Praxis beweist, nicht gut möglich.

Die Übertragung der Reaktion auf Invertzucker des Handels hatte ebenfalls verhältnismäßig günstige Ergebnisse. Leider standen mir bisher nur wenige Invertzucker zur Verfügung, doch reagierten sie prompt; die fast reinen Invertzucker natürlich viel schwächer, wie die von geringerer Qualität. Letztere kommen aber für Fälschungen wohl ausschließlich in Betracht.

Von Kunsthonigen wurden die bekanntesten Handelsmarken, etwa 20 an der Zahl, soweit ich sie erhalten konnte, untersucht. Die Aufzählung der Marken unterlasse ich wegen der Kürze der Zeit. An echten Honigen standen mir etwa 50 Proben aus Deutschland und Mexiko zur Verfügung. Südfranzösische Honige aus der Umgegend von Narbonne sind von mir ebenfalls in größerer Anzahl untersucht worden.

Inzwischen erhielt ich mehrere wertvolle Bestätigungen meiner Angaben und zwar von Seiten, welche sich angelegentlich mit ihrer Nachprüfung beschäftigt haben.

Es liegt zwar in der Natur der neuen Reaktion begründet, daß es Kunstprodukte geben kann, die nicht in der angegebenen Weise reagieren, doch diese sind jedenfalls bisher nur in verschwindend geringer Anzahl auf dem Markte vertreten.

Diskussion:

Der Vorsitzende ist der Ansicht, daß die Reaktion tatsächlich auf wissenschaftlicher Grundlage beruhe.

---

[1]) Listy chem. 1887, **11**, 161; Chem. Zentralblatt 1887, 621—622.

Dr. von Raumer führt aus, daß mit organischen Säuren hergestellter Invertzucker die Reaktion nicht gebe. Die Reaktion trete nicht immer ein. Bei Mischungen von Honig und Kunsthonig entständen Mischfarben. Mit Lävulinsäure trete die Reaktion manchmal ein und manchmal nicht.

Dr. Juckenack hat mit der Reaktion gute Erfolge gehabt; bei Naturhonig trat sie nie ein.

Dr. Fiehe betont, daß die Reaktion mit reiner Lävulinsäure nicht eintritt. Naturhonig könne die Reaktion nicht geben.

Der Vorsitzende betont, daß die Reaktion mit Lävulinsäure nichts zu tun habe.

Dr. Reese hat beobachtet, daß die Reaktion bei reinem Honig nie, wohl aber bei Kunsthonig eintritt. Invertzucker und sogen. Nektarin gaben die Reaktion nicht.

Dr. Röhrig hebt hervor, daß es außer der Ley'schen und Fiehe'schen Reaktion noch andere Verfahren zur Unterscheidung von Honig und Kunsthonig gebe. Er weist auf das häufige Vorkommen von Weinsäure in Kunsthonig hin, die an bestimmten Reaktionen zu erkennen sei, ferner darauf, daß Kunsthonig in der Regel in kupfernen Kesseln zubereitet werde und daß dadurch die Ware kupferhaltig werde. Es sei wohl anzunehmen, daß echter Honig niemals Kupfer enthalte.

Es folgt die Verhandlung:

Über die Kennzeichnung von Marmeladen, Fruchtsäften und anderen Obstkonserven.

Bericht über die gemeinschaftliche Beratung von Mitgliedern der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker mit Vertretern der Industrie.

Berichterstatter: Dr. A. **Beythien**-Dresden.

Hierzu sind folgende beiden Vorlagen vorhanden:

I. Ergebnisse der Besprechung mit den Vertretern der Industrie, betreffend Beurteilung der Obsterzeugnisse
in Frankfurt a. M. am 7. Dezember 1907.

1. Als Grundlage für die Beurteilung eines Nahrungsmittels gilt die normale Beschaffenheit. Abweichungen von dieser Beschaffenheit werden als zulässig erachtet, sofern sie richtig deklariert und die Zusätze nicht gesundheitsschädlich oder wertlos sind.
2. Seitens des Vereins Deutscher Fruchtsaftpresser wurde die Frage des Zusatzes von Konservierungsmitteln angeregt. Die Versammlung beschließt, diese Frage aus der Beratung auszuschließen.
3. Gelees und Marmeladen sind als Kunstgelee und Kunstmarmelade zu bezeichnen, wenn ihr Gehalt an Fruchtbestandteilen, bezogen auf das fertige Produkt, nicht mindestens 20% des fertigen Produktes an frischer Frucht entspricht.
4. Die beim Einkochen eines Obsterzeugnisses entweichenden und wiedergewonnenen Stoffe dürfen diesem Produkte wieder zugesetzt werden, ohne daß Deklaration nötig ist.
5. Die Vertreter der Industrie erklären sich bereit, bei Obsterzeugnissen mit mehr als 30% Stärkesirup im fertigen Produkt die Deklaration „mit mehr als 30% Stärkesirup" anzuwenden. Die Voraussetzung für die Feststellung einer Grenzzahl ist die Annahme einer einheitlichen Methode und der Festsetzung ihrer Fehlergrenzen seitens der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker.

6. Als Zusätze der Obsterzeugnisse sind unzulässig: Unter Zusatz von Wasser ausgelaugte oder der Destillation unterworfen gewesene Preßrückstände.
7. Bei der Deklaration eines Farbzusatzes ist das Wort „gefärbt“ zu verwenden.
8. Seitens der Vertreter der Industrie wurde dem Wunsche Ausdruck gegeben, bei Obsterzeugnissen, insbesondere bei ganzen Kompottfrüchten und bei Marmeladen mit Phantasiebezeichnungen, einen Zusatz von organischen Säuren ohne Deklaration zuzulassen.

II. Leitsätze für die Beurteilung von Marmeladen.
Von Dr. F. Härtel-Leipzig.

I. Begriffsbestimmungen.

a) Marmeladen — Jams, Konfitüren — sind Zubereitungen, hergestellt durch Einkochen von unverdorbenen, vollwertigen Früchten und Zucker (Rohr- oder Rübenzucker).

b) Marmeladen einer bestimmten Fruchtart dürfen nur aus dieser Fruchtart und Zucker bestehen.

c) Gemischte Marmeladen müssen aus verschiedenen, aber vollwertigen Früchten und Zucker bereitet sein.

d) Marmeladen mit Phantasienamen, wie z. B. Kaiser-, Bismarck-, Germania-Marmelade, ferner Haushalt- und Volksmarmeladen müssen gleichfalls aus unverdorbenen, vollwertigen Früchten und Zucker hergestellt sein.

e) Auf 55 Teile Zucker sind bei der Herstellung mindestens 45 Teile unverdorbener, vollwertiger Früchte zu verwenden.

(Bei Zusatz-Marmeladen sind auf 55 Teile Zuckerstoffe — Zucker + wasserfreien Stärkesirup — mindestens 45 Teile Früchte zu nehmen.)

f) Zusätze von Trestern (Preßlingen) und Kernen sind unzulässig.

II. Deklarationen.

A. Stärkesirup:

a) Bezeichnungen wie z. B. „mit Zusatz von Stärkesirup“ decken Zusätze bis 20%, bezogen auf fertige Marmelade.

b) Zusätze von 20–50% — bezogen auf fertige Marmelade — müssen besonders gekennzeichnet werden.

c) Produkte mit über 50% Stärkesirup — bezogen auf fertige Ware — sind als „nachgemacht“ anzusehen und dementsprechend zu bezeichnen.

B. Geliermittel: Beträgt bei einer mit Geliermitteln hergestellten Marmelade der Zusatz von Früchten weniger als 45 Teile auf 55 Teile Zucker bezw. Zucker + wasserfreien Stärkesirup, so genügt die Deklaration „mit .... geliert“ nicht mehr.

C. Farbstoff: Die Deklaration des Farbstoffes muß in der Form „gefärbt“ oder „künstlich gefärbt“ oder „mit Kirschsaft gefärbt“ erfolgen.

D. Trester (Preßlinge) und Kerne: Produkte, welche Kerne und Trester enthalten, sind als nachgemacht zu kennzeichnen.

E. Marmeladen einer bestimmten Fruchtart: Ist der Zusatz der anderen Frucht größer als 25% des Fruchtgemisches, so sind die Marmeladen als „Gemischte“ Marmeladen anzusehen. Bezeichnung wie z. B. „mit Zusatz von Apfelmark“ deklariert nur einen Gehalt bis 25% des Fruchtgemisches.

F. Beträgt der Gehalt der an sich fremden Stoffe mehr wie 50% der Ware, so ist diese als nachgemacht zu bezeichnen.

G. Die Deklarationen müssen auf der Hauptetikette in einer mindestens 2/3 so großen Schrift als die Hauptbezeichnung und direkt unter dieser angebracht sein.

Bericht über die gemeinschaftliche Beratung von Mitgliedern der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker mit Vertretern der Industrie.

betreffend

Die Kennzeichnung von Marmeladen, Fruchtsäften und anderen Obstkonserven.

Von

A. Beythien-Dresden.

M. H.! Vor unserer 6. Jahresversammlung in Frankfurt a. M. im Jahre 1907, auf welcher die in Nürnberg gefaßten Beschlüsse für eine Neubearbeitung des Abschnittes der „Vereinbarungen": Fruchtsäfte und Gelees, einschließlich des Obstkrautes, der Marmeladen, Pasten und Limonaden, zur zweiten Beratung standen, waren Herr Professor Fresenius und ich vom Ausschusse beauftragt worden, mit den Vertretern der Industrie in Verhandlungen einzutreten. Herr Professor Fresenius hat darauf an den Verband Deutscher Geleefabrikanten das Ersuchen gerichtet, etwaige Wünsche oder Einwendungen gegen die aufgestellten Leitsätze mitzuteilen, und auch unsere Bereitwilligkeit zu einer persönlichen Aussprache mit dem genannten Verbande. sowie dem Verband Deutscher Fruchtsaftpresser und dem Verein Süddeutscher Konservenfabrikanten zum Ausdruck gebracht. Auf diesen Brief, der anscheinend seinen Adressaten nicht erreicht hat, ist jedoch keine Antwort erfolgt, und die gemeinsame Besprechung daher unterblieben. Erst nach der Frankfurter Versammlung hat der Verband Deutscher Geleefabrikanten von der Existenz des verschwundenen Briefes Kenntnis erhalten und darauf den Wunsch ausgesprochen, daß die geplante Zusammenkunft noch nachträglich herbeigeführt werden möge. Der Ausschuß der „Freien Vereinigung" hat in seiner letzten Sitzung beschlossen, diesem Ersuchen zu entsprechen, und zu seinen Vertretern die Herren Professor Juckenack, Professor Fresenius und den Berichterstatter ernannt. An den Beratungen, welche am 7. Dezember vorigen Jahres in Frankfurt a. M. stattgefunden haben, beteiligten sich als Vertreter des Verbandes Deutscher Geleefabrikanten die Herren Noll-Mallendar und Wirth-Niederlahnstein, des Vereins Süddeutscher Konservenfabrikanten die Herren Dr. Nägeli-Mombach, Braune-Pfeddersheim und Kirrmann-Schiltigheim, und des Verbandes Deutscher Fruchtsaftpresser die Herren Dr. Simonsohn-Berlin und Diplom-Chemiker Hänel-Dresden. Die „Freie Vereinigung" war vertreten durch Professor Fresenius, Professor Bömer, der für den in letzter Stunde amtlich verhinderten Professor Juckenack in bereitwilligster Weise eintrat, und den Berichterstatter.

M. H.! Es könnte Ihnen befremdlich erscheinen, daß nach eingehender zweimaliger Beratung des Kapitels Obstkonserven und nach endgültiger Annahme der von Fresenius aufgestellten Leitsätze, nochmals Beratungen gepflogen worden sind. Gestatten Sie mir daher, Ihnen zunächst die Gründe mitzuteilen, welche den Ausschuß zu diesem Vorgehen veranlaßten. Der Zweck der „Vereinbarungen", deren Weiterentwickelung mit dem Fortschreiten der wissenschaftlichen Erkenntnis von der „Freien Vereinigung" als eine ihrer vornehmsten Aufgaben betrachtet wird, ist die Aufstellung bestimmter Normen für die Untersuchung und Beurteilung der Nahrungsmittel. Sie enthalten demnach, wenn ich von dem analytischen Teil absehe, hauptsächlich An-

gaben über den Begriff der normalen Beschaffenheit und über Abweichungen von diesem Normalbegriff, soweit sie sich als Fälschungen oder Nachmachungen kennzeichnen.

Damit ist für die praktische Nahrungsmittelkontrolle eine sichere Grundlage geschaffen, aber auch nicht mehr, vor allem kein Rezeptbuch, nach dem sie nun jeden Fall einregistrieren könnte. Denn die Frage, welche Verfälschungen, objektiv betrachtet, zu beanstanden sind, wird von den „Vereinbarungen“ gar nicht berührt. Nach dem Nahrungsmittelgesetz ist ja die Beimischung fremder minderwertiger Stoffe, ja selbst die Herstellung völliger Kunstprodukte, nur dann strafbar, wenn der Tatbestand dem Käufer verschwiegen wird, und wenn die Feilhaltung der von dem Begriff der normalen Beschaffenheit abweichenden Ware unter einer zur Täuschung geeigneten Bezeichnung erfolgt. Eine hinreichend deutliche Kennzeichnung schützt vor den Strafbestimmungen des Nahrungsmittelgesetzes, und es fragt sich daher in jedem Falle: Ist die Bezeichnung zur Täuschung, ist die Kennzeichnung zur Aufklärung des Publikums geeignet? Nur in vereinzelten Fällen ist für verfälschte oder nachgemachte Nahrungsmittel auf gesetzlichem Wege eine bestimmte Bezeichnung vorgeschrieben, wie z. B. in dem Margarinegesetze für Kunstspeisefett und Margarine oder in verschiedenen Ortsregulativen für abgerahmte Milch. Im allgemeinen aber handelt es sich hier um eine reine Rechtsfrage, auf welche die „Vereinbarungen“ sich bis jetzt nicht eingelassen haben. Auch die „Freie Vereinigung“ hat sich in bezug auf Deklarationen großer Zurückhaltung befleißigt. Sie hat sich zwar in einigen Fällen darüber geeinigt, welche Bezeichnungen als unzulässig zu gelten haben, im Hinblick auf die unendlich große Zahl der Möglichkeiten aber stets vermieden, positive Vorschriften zu erlassen, offenbar in der Erkenntnis, daß sie damit in das Gebiet der Rechtsprechung eingreifen würde, und daß sie kein Mittel hat, ihre Vorschriften in die Praxis zu übertragen.

Hier ist nun der geeignetste Boden für eine friedliche Auseinandersetzung zwischen den Vertretern der Industrie und der amtlichen Nahrungsmittelkontrolle, ein Verfahren, das schon mehrfach zu erfreulichen Erfolgen geführt hat. Wenn irgendwo, so ist ein gütliches Übereinkommen in der Marmeladenfrage für beide Teile erwünscht! Die Nahrungsmittelchemiker sind heutzutage gezwungen, einen wesentlichen Teil, einige sogar ihre ganze Arbeitskraft diesen doch immerhin verhältnismäßig unwichtigen Genußmitteln zu widmen, und müssen überdies mit der Möglichkeit rechnen, daß die nach jahrelangen Kämpfen erreichte sogenannte prinzipielle Entscheidung eines Gerichtshofes von einer anderen Kammer oder einem anderen Senat wieder über den Haufen geworfen wird. Haben wir doch erst vor kurzem wieder erlebt, daß das Königliche Landgericht München I[1]) die künstliche Färbung von Marmelade für keine objektive Verfälschung und somit für nicht deklarationspflichtig erklärt hat. Allerdings darf nicht übersehen werden, daß dieses Urteil wesentlich durch das Gutachten des als Sachverständigen vernommenen Herrn Dr. Nägeli beeinflußt worden ist, der mit seiner begeisterten Dialektik beinahe mich selbst überzeugt hätte, daß eigentlich die ungefärbte Marmelade verfälscht sei. Andererseits sind natürlich auch die Fabrikanten davon überzeugt, daß dieses Urteil nur als eine glückliche Episode zu bewerten ist, und daß die Rechtsprechung sich im allgemeinen jedenfalls im Sinne der letzten Reichsgerichtsentscheidung vom 30. Dezember 1907 bewegen wird, welche die in bezug

[1]) Gegen die Entscheidung ist von der Kgl. Staatsanwaltschaft Revision eingelegt worden

auf Deklaration herrschenden Übelstände grell beleuchtet hat. Den Mitgliedern der „Freien Vereinigung" sind diese Übelstände längst bekannt. Sie brauchen sich nur des Etiketts der Süddeutschen Konservenfabrikanten zu erinnern, welches selbst von so vorsichtigen Leuten wie Lebbin und Baum in ihrem neuen Werke über Nahrungsmittelrecht als das Muster einer unzureichenden Deklaration angeführt wird. Als weitere Beispiele seien noch Bezeichnungen erwähnt, wie „Mit Marmeladenrot geschönt", oder „Rötlich dekoriert" oder folgende besonders charakteristische Inschrift:

> „Meine Konfitüren werden nach altbewährten englischen Rezepten aus feinen Früchten mit Ia. Raffinade, ff. Stärkesirup und Gelierstoff hergestellt, rote Fruchtsorten werden aus Appetitlichkeitsgründen mit etwas Konditorrot gefärbt. Marmeladen, nur in Zucker eingekocht, haben einen widerlich süßen Geschmack und sind weniger bekömmlich."

In der Überzeugung, daß es sowohl im Interesse der Nahrungsmittelkontrolle als auch der reellen Fabrikanten liege, diesen Übelstand durch gütliche Übereinkunft zu beseitigen, sind wir und, wie ich glaube, auch die Vertreter der Industrie in die Verhandlungen eingetreten. Als Grundlage für uns hatten natürlich die Beschlüsse unserer letzten Hauptversammlungen zu gelten, welche ich kurz in folgende Sätze zusammenfassen möchte:

1. Fruchtsäfte und Gelees, einschließlich des Obstkrautes, der Marmeladen, Pasten und Limonaden bestehen aus dem Safte von Früchten oder Fruchtteilen oder aus zerquetschten oder gekochten Früchten mit oder ohne Zusatz von Zucker.
2. Durch Vermischung in der Kälte oder durch Einkochen des ausgepreßten Saftes mit Zucker erhält man je nach dem Grade der Einkochung Fruchtsirupe oder Gelees; durch Eindicken des Saftes für sich, Apfelkraut und ähnliche Produkte.
3. Aus dem Fruchtfleisch erhält man durch einfaches Einkochen Erzeugnisse wie Pflaumenmus, durch Einkochen oder kaltes Vermischen mit Zucker Marmeladen, oder wenn das Einkochen mit Zucker so weit getrieben wird, daß die Masse nach dem Erkalten erstarrt, Pasten.
4. Als von der normalen Beschaffenheit abweichende Zusätze haben zu gelten: Konservierungsmittel, organische Säuren (Wein- und Zitronensäure), Stärkezucker, Stärkesirup, künstliche Aromastoffe, fremde Farbstoffe, Nachpresse und Obsttrester. Soweit diese Stoffe nicht aus gesundheitlichen Rücksichten nach § 12 des Nahrungsmittelgesetzes, wie unter Umständen gewisse Konservierungsmittel, gänzlich ausgeschlossen sind, müssen sie zweifellos auf Grund § 10 N.-M.-G. deutlich deklariert werden.
5. Hinsichtlich der gelatinierenden Stoffe, wie Agar-Agar u. a., machen die „Vereinbarungen" insofern eine Einschränkung, als sie diese nur bei Gelees aus solchen Früchten als unstatthaft bezeichnen, deren Saft beim Einkochen mit Zucker von selbst gallertartig erstarrt. Bei diesen, also Himbeer-, Johannisbeer- und Apfelgelees soll der Zusatz deklariert werden. Für andere Früchte ist die Forderung der Deklaration nicht aufgestellt.

Das ist der allgemeine Inhalt der „Vereinbarungen" nach dem jetzigen Stande der Wissenschaft. Die eigenartigen Verhältnisse der Marmeladenindustrie haben aber zu einer Reihe besonderer Forderungen geführt, welche zuerst von Juckenack[1])

[1]) Diese Zeitschrift 1904, 8, 29.

auf der 3. Jahresversammlung der „Freien Vereinigung“ in Stuttgart in folgenden Leitsätzen vertreten wurden:

1. Marmelade soll neben Zucker lediglich das Mark derjenigen Frucht enthalten, nach der sie benannt ist.
2. Gemischte Marmeladen sind die Erzeugnisse, die aus einem Gemisch von Fruchtmark verschiedener frischer Früchte und Zucker hergestellt worden sind.
3. Unter Marmeladen mit Zusätzen wie Kaiser- oder Bismarck-Marmelade sind gemischte Marmeladen zu verstehen[1]).

Über die Juckenack'schen Vorschläge ist in Stuttgart nicht abgestimmt worden. Sie sind aber später auf den Versammlungen in Nürnberg und Frankfurt von Popp, Härtel, Grünhut u. a. wieder aufgenommen worden und haben ihrem wesentlichen Inhalte nach die Zustimmung der „Freien Vereinigung“ gefunden. Es erscheint dies auch ziemlich selbstverständlich, da sie die unabweisbare logische Folge unserer früheren Beschlüsse sind.

Einige weitere Anregungen, so insbesondere die Forderung, daß mit Fruchtrückständen und Abfällen (Trestern) hergestellte Marmeladen als Kunstprodukte zu kennzeichnen seien, sowie die weitere, daß der Zusatz gewaschener Kerne gänzlich, auch unter Deklaration ausgeschlossen sein solle, sind glücklicherweise unerledigt geblieben. Glücklicherweise, sage ich, weil sie aus dem Nahrungsmittelgesetz nicht begründet werden können. Eine an sich normale Marmelade wird durch Mitverwendung von Fruchtrückständen wohl zu einem verfälschten, aber nicht zu einem nachgemachten Genußmittel und braucht daher nicht als Kunstprodukt gekennzeichnet zu werden, und ebensowenig kann der Verkauf einer Marmelade mit gewaschenen Kernen auf Grund des Nahrungsmittelgesetzes strafrechtlich verfolgt werden, wenn in einwandfreier Weise Aufklärung des Publikums erfolgt. Derartige und ähnliche Fragen sind es ja gerade, welche durch Vereinbarungen zwischen Fabrikanten und Nahrungsmittelchemikern gelöst werden müssen. Unser Wunsch bei Eintritt in die Verhandlungen war daher über folgende Punkte ein Einvernehmen herbeizuführen:

Gänzliche Verwerfung wertloser Stoffe, wie gewaschener Kerne, auch unter Deklaration. — Genauere Angabe des Gehaltes an Stärkesirup, womöglich durch Schaffung mehrerer Gruppen. — Bezeichnung der nachgemachten Erzeugnisse als Kunstprodukte wie Kunstgelee oder Kunstmarmelade. — Deutliche Kennzeichnung der Färbung.

Als allgemeines Ergebnis der Beratungen kann ich vorweg nehmen, daß die Vertreter der Industrie sich bereit erklärt haben, die in den „Vereinbarungen“ als abnorm bezeichneten Zusätze in deutlicher Weise zu deklarieren. Die protokollarisch niedergelegten speziellen Beschlüsse sind in Ihren Händen. Ihre Begründung habe ich eigentlich schon gegeben und kann mich daher auf folgende kurzen erläuternden Bemerkungen zu den einzelnen Leitsätzen beschränken:

Leitsatz 1 lautet:

> Als Grundlage für die Beurteilung eines Nahrungsmittels gilt die normale Beschaffenheit. Abweichungen von dieser Beschaffenheit werden als zulässig erachtet, sofern sie richtig deklariert und die Zusätze nicht gesundheitsschädlich oder wertlos sind.

---

[1]) Hierhin gehören alle Marmeladen mit Phantasienamen, auch „Haushalt-Marmelade“ etc.

Dieser Leitsatz könnte wohl als selbstverständlich und daher überflüssig bezeichnet werden, denn wenn § 10 des Nahrungsmittelgesetzes die Herstellung nachgemachter oder verfälschter Nahrungsmittel zum Zweck der Täuschung, sowie den Verkauf unter Verschweigung dieses Umstandes und die Feilhaltung unter einer zur Täuschung geeigneten Bezeichnung verbietet, so muß e contrario natürlich eine Abweichung vom Normalen zulässig sein, wenn sie eben richtig deklariert wird. Die Vertreter der Industrie, welche sich bekanntlich schon durch das Wort „objektive Verfälschung“ verletzt fühlen, legten aber Wert auf diese Erklärung, und wir glaubten sie als einen Akt der Courtoisie, eine Art friedlichen Präludiums, unbedenklich abgeben zu können. Als Gegenleistung der Fabrikanten ist das in Leitsatz 6 noch präziser formulierte Zugeständnis anzusehen, daß wertlose Zusätze auch unter Deklaration nicht zulässig sein sollen.

Leitsatz 2:

> Seitens des Vereins deutscher Fruchtsaftpresser wurde die Frage des Zusatzes von Konservierungsmitteln angeregt. Die Versammlung beschließt, diese Frage aus der Beratung auszuschließen.

Unsere ablehnende Stellung bedarf keiner Begründung, da wir in Fragen der Gesundheitsschädlichkeit, die hier ja vielfach berücksichtigt werden müssen, nicht kompetent sind.

Den nun folgenden Leitsatz 3 möchte ich mit Leitsatz 5 zugleich, und zwar in umgekehrter Reihenfolge besprechen. Sie lauten dann folgendermaßen:

Leitsatz 5:

> Die Vertreter der Industrie erklären sich bereit, bei Obsterzeugnissen mit mehr als 30% Stärkesirup im fertigen Produkt die Deklaration „mit mehr als 30% Stärkesirup“ anzuwenden. Die Voraussetzung für die Festlegung einer Grenzzahl ist die Annahme einer einheitlichen Methode und die Festsetzung ihrer Fehlergrenzen seitens der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker.

Leitsatz 3[1]):

> Gelees und Marmeladen sind als Kunstgelee und Kunstmarmelade zu bezeichnen, wenn ihr Gehalt an Fruchtbestandteilen, berechnet auf frische Frucht, weniger als 20% beträgt.

Daß Zusätze von Stärkesirup in jeder Menge und jeder Form deklariert werden müssen, war für Ihre Vertreter selbstverständlich, und zwar, wie ich ausdrücklich betonen möchte, bei ausländischen Fabrikaten ebenso wie bei deutschen. Die von den deutschen Produzenten immer wieder in die Presse lanzierte Behauptung, daß an ihre Erzeugnisse ein anderer Maßstab gelegt würde, wie an englische Marmeladen, ist natürlich völlig unbegründet. Auch bei ihnen muß ein Gehalt an Stärkesirup deutlich deklariert werden. Nun hat sich im Laufe der Zeit, wie Ihnen allen bekannt ist, herausgestellt, daß eine derartige einfache Deklaration bei übermäßig hohen Zusätzen nicht mehr ausreicht, und Versuche, auch eine Deklaration der Menge herbeizuführen, sind nicht neu. Am meisten Anklang dürfte bislang der Vorschlag von Fresenius[2]) gefunden haben, nach welchem drei Gruppen: „Marmeladen mit Stärkesirup“, „mit mehr als 20% Stärkesirup“ und „mit mehr als 40% Stärkesirup“ unter-

[1]) In etwas anders stilisierter, aber inhaltlich unveränderter Form.

[2]) Diese Zeitschrift 1906, 12, 31.

schieden werden sollten. Obwohl diese Art der Deklaration von einigen Fabrikanten bereits angewendet wird, erschien es doch zweckmäßig, sie ebenfalls zum Gegenstande der Vereinbarungen zu machen, da eine Begründung dieser Forderung mit Hilfe des Nahrungsmittelgesetzes einige Schwierigkeiten darbietet. Gleichzeitig hatten wir den Wunsch, die dritte Gruppe nicht nach einem Höchstgehalte an Stärkesirup, sondern nach einem Mindestgehalte an Frucht abzugrenzen, da von diesem im letzten Grunde doch der Genußwert abhängt.

Welche Zahlen man hierfür wählt, ist ja ziemlich belanglos; die von Fresenius beiläufig vorgeschlagenen Grenzen haben nicht mehr Berechtigung wie jeder andere Wert; und die Hauptsache bleibt eben immer die Schaffung verschiedener Typen. Es lag sonach keine Veranlassung vor, einem Vorschlage der Industriellen entgegenzutreten, welcher mit praktischen Gesichtspunkten begründet wurde. Diese wiesen darauf hin, daß die zur Füllung von Torten und Pfannkuchen benutzte sogenannte Bäckermarmelade mit höchstens 25 % Stärkesirup hergestellt wird, weil sie sonst zu weich ist und bei der Backhitze ausläuft. Diese Zahl erscheint so gut wie jede andere und es wurde daher im Hinblick auf die etwas unsichere Methodik der Untersuchung ein Stärkesirupgehalt von 30 % zur Begrenzung der ersten Gruppe als zweckmäßig erachtet. Dem nicht unberechtigten Wunsche der Fabrikanten nach Vereinbarung einer bestimmten analytischen Methode können wir ohne weiteres durch Annahme des vortrefflichen Verfahrens von Juckenack entsprechen. Ebensowenig wird die Ermittelung der Fehlergrenze, welche nach meinen Erfahrungen etwa 7 % beträgt, besondere Hindernisse verursachen.

Schwieriger erscheint zur Schaffung einer dritten Gruppe die Festlegung eines Mindestgehaltes an Obstbestandteilen, bei dessen Unterscheidung die Bezeichnung „Kunstmarmelade“ anzuwenden wäre. Die „Vereinbarungen“ sehen in Abschnitt Dg von der Begrenzung der Mengenverhältnisse von Frucht und Zucker ab und auch in der Literatur finden sich hierüber nur vereinzelte Angaben, weil dieses Verhältnis eben von der Art und Zusammensetzung der Früchte, insbesondere ihrem Säuregehalt wesentlich abhängt. Immerhin wird man auf Grund der vorliegenden Erfahrungen annehmen können, daß zur Herstellung von Marmelade mindestens 40—50 Teile Zucker genommen werden, und daraus den Begriff einer nachgemachten Marmelade ableiten. Das meist als Grundlage benutzte Urteil des Reichsgerichts vom 24. II. 1882 sagt:

> „Ein Nahrungs- oder Genußmittel gilt als nachgemacht, wenn es dem echten nachgebildet ist, sodaß es nur den Schein, nicht das Wesen und den Gehalt der echten Ware hat, indem es ganz oder doch wesentlich aus fremdartigen Stoffen künstlich hergestellt ist, also entweder vollständig, oder doch der Hauptsache nach aus anderen Stoffen besteht als die echte Ware.“

Wann ein Nahrungsmittel wesentlich oder der Hauptsache nach aus fremdartigen Stoffen besteht, ist nicht leicht zu sagen; vielleicht wird man mit einiger Berechtigung annehmen können dann, wenn die Menge der fremden Stoffe mehr als die Hälfte beträgt. Auf unseren konkreten Fall angewendet würde das heißen: Ein Gemisch von normaler Marmelade, deren Fruchtgehalt 40—50 % beträgt, mit der gleichen Menge fremdartiger Stoffe (Zucker oder Stärkesirup) hat als nachgemacht zu gelten. Es ist nur die logische Folge dieser Überlegung, wenn wir Ihnen vorschlagen, ein solches Produkt mit weniger als 20 % Fruchtbestandteilen, auf frische Frucht berechnet, darf nur als „Kunstgelee, Kunstmarmelade“ bezeichnet werden.

Leitsatz 4.

Die beim Einkochen eines Obsterzeugnisses entweichenden und wiedergewonnenen Stoffe dürfen diesem Produkte wieder zugesetzt werden, ohne daß Deklaration nötig ist.

Dieser Satz entspricht einer unbegründeten Befürchtung der Industriellen. Nach Mitteilung eines der anwesenden Fabrikanten soll das Einkochen der Marmeladen neuerdings in geschlossenen Gefäßen mit Kondensationsvorrichtungen erfolgen, um Verluste an Aromastoffen zu vermeiden. Der Zusatz dieser Kondensate oder Destillate zu derselben Masse, welcher sie entstammen, aber auch nur zu dieser, erscheint selbstredend einwandfrei und zweckmäßig.

Leitsatz 6.

Als Zusätze zu Obsterzeugnissen sind unzulässig: Unter Zusatz von Wasser ausgelaugte oder der Destillation unterworfen gewesene Preßrückstände.

Hier liegt ein wichtiges Zugeständnis der Industriellen vor, welches die Verwendung der berühmten gewaschenen Himbeerkerne und anderer völlig wertloser Stoffe für die Zukunft ausschließt. Erläuternd bemerke ich, daß, wie schon zu Anfang erwähnt, der Zusatz von teilweise des Saftes beraubten Früchten natürlich deklariert werden muß.

Die Annahme des

Leitsatzes 7:

„Bei der Deklaration eines Farbzusatzes ist das Wort „gefärbt" zu verwenden" würde das endgültige Verschwinden von Etiketteninschriften, wie: geschönt, dekoriert etc. zur Folge haben.

Leitsatz 8 ist kein integrierender Teil der Verabredungen, sondern ein von den Fabrikanten geäußerter Wunsch, dessen Vertretung ich den anwesenden Herren selbst überlassen kann.

M. H.! Die drei Vertreter der „Freien Vereinigung" sind sich wohl bewußt, daß sie mit diesen Abmachungen den Fabrikanten ein ganz außerordentliches Entgegenkommen gezeigt haben, ein Entgegenkommen, das vielleicht dem einen oder dem anderen von Ihnen zu weit gehen mag. Aber wir bitten Sie, doch andererseits zu berücksichtigen, daß auch von den Industriellen wichtige Zugeständnisse, wie die prinzipielle Verwerfung wertloser Zusätze, die Erweiterung des Begriffes der Kunstmarmelade u. a. gemacht worden sind. Bei sorgfältigem Abwägen des Für und Wider werden Sie doch wohl zu dem Ergebnis kommen, daß das beiderseitige Entgegenkommen sich ausgleicht und daß als Vorteil für beide Teile die Beseitigung des latenten Kampfzustandes und die Schaffung einer unverrückbaren Grundlage für Nahrungsmittelkontrolle und Rechtsprechung übrig bleibt.

Nur ein Punkt ist zum Schlusse noch zu erwähnen und zwar vielleicht der wichtigste, die Form und der Wortlaut der Etiketteninschrift. Alle diese schönen Beschlüsse müssen ja wirkungslos bleiben, wenn die vereinbarte Deklaration wieder an versteckter Stelle angebracht oder durch abschwächende Zusätze und langatmige Erklärungen wirkungslos gemacht werden. Inschriften wie „Marmeladen müssen mit Stärkesirup hergestellt werden, weil sie sonst widerlich süß und minder bekömmlich sind" können selbstredend nicht als zur Aufklärung des Publikums geeignet angesehen werden. Auch Etiketten wie: „Marmeladen werden aus feinsten Früchten, ff. Stärkesirup, Ia. Raffinade hergestellt", deuten nicht darauf hin, daß eine Abweichung

vom Normalen vorliegt, sondern klingen so, als dürfte es gar nicht anders sein. Um so etwas für die Zukunft zu verhindern, bleibt nichts anderes übrig, als auch die Form der Deklaration festzulegen. Das haben auch die Vertreter der Industrie eingesehen und sich verpflichtet, hierfür geeignete Vorschläge auszuarbeiten und mir zu übermitteln. Da muß ich nun allerdings sagen, daß das Ergebnis dieser Ausarbeitung hinter meinen Erwartungen erheblich zurückgeblieben ist. Der Verband der Fruchtsaftpresser, der an der ganzen Angelegenheit allerdings weniger interessiert ist, und bereits jetzt in befriedigender Weise deklariert, hat sich zu der Etikettenfrage überhaupt nicht geäußert. Der Verband Deutscher Geleefabrikanten teilt mit, daß seine Mitglieder die Frankfurter Beschlüsse angenommen haben, schickt aber gleichzeitig seine alten, schon bekannten Abänderungsvorschläge für das Nahrungsmittelbuch mit ein, die so ziemlich das Gegenteil von unseren Abmachungen bedeuten. Nur der Verein Süddeutscher Konservenfabrikanten überreicht einige Entwürfe von Etiketten, über welche sich wenigstens diskutieren läßt. Allerdings wünscht der Verein, die Deklaration nicht auf die Hauptetikette sondern, wie früher auf einem besonderen Zettel unterzubringen, während wir eigentlich eine einheitliche Kennzeichnung anstrebten. Im übrigen erscheinen die vorgelegten Etikettenmuster zu einer Aufklärung des Publikums wohl geeignet. Sie tragen die große, in die Augen fallende Überschrift: Deklaration und sind in schwarzen Lettern auf weißem Grunde gut lesbar ausgeführt. Auch sollen sie an den Gefäßen über das Hauptetikett geklebt werden. Der Wortlaut entspricht dem Sinne der vorgetragenen Frankfurter Vereinbarungen. Falls von seiten der Freien Vereinigung noch besondere Wünsche geäußert und Abänderungsvorschläge zu den Etiketten gemacht werden sollten, so zweifle ich nicht, daß auch hierüber ein beide Teile befriedigendes Übereinkommen getroffen werden wird. Für heute mache ich Ihnen den Vorschlag, den Leitsätzen 1 bis 7, eventuell auch 8 mit dem Vorbehalt zuzustimmen, daß die Frage der Etikettierung, eventuell durch nochmalige Beratung, eine zufriedenstellende Lösung findet.

Daran schließt sich der Vortrag:

Über Marmeladen.

Zur Begründung meiner Leitsätze.

Von

F. Härtel-Leipzig.

M. H.! Kollege Beythien hat Ihnen soeben über die anfangs Dezember vorigen Jahres in Frankfurt mit Vertretern der Industrie gepflogene Beratung hinsichtlich der Deklarationsfrage bei Marmeladen berichtet.

Die in Frankfurt neuerdings aufgestellten Leitsätze gelangten zunächst dadurch zu meiner Kenntnis, daß der Rechtsbeistand eines Marmeladenfabrikanten der Leipziger staatlichen Untersuchungsanstalt mitteilte, „nach den neuerdings in Frankfurt aufgestellten Leitsätzen sei eine Marmelade aus 20 Teilen Frucht und 80 Teilen Stärkesirup dann zulässig, wenn sie die Deklaration „mit über 30 % Stärkesirup“ aufweist“. Da uns ein derartiger Leitsatz kaum glaublich erschien, ersuchte unsere Leip-

ziger Anstalt den Vorsitzenden der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker um Aufklärung und es wurden uns hierauf die Ihnen vorliegenden Leitsätze übersendet.

M. H.! Ich muß sagen, ich war beim Lesen dieser Leitsätze höchst überrascht, denn nach diesen Leitsätzen, insbesondere 3 und 5 würde eine Marmelade aus 20 Teilen Frucht und 80 Teilen Stärkesirup tatsächlich dann nicht zu beanstanden sein, wenn sie die Deklaration „mit über 30 % Stärkesirup" trägt. Ferner würde z. B., wenn auch Leitsatz 8 noch Annahme fände, ein Produkt hergestellt aus 20 % Frucht, 50 % Zucker, ½ % Weinsäure, ½ % Agar und 29 % Wasser nicht zu beanstanden sein, wenn es als „mit Agar geliert" deklariert ist.

Ich glaube, daß die Vertreter unserer Vereinigung in Frankfurt eine derartige Auslegung der neuen Leitsätze nicht erwartet haben. Wer aber mit den Geheimnissen der Marmeladenfabrikation einigermassen vertraut ist, weiß, daß solche Schlußfolgerungen bei Annahme der Leitsätze sofort gezogen würden.

Außer den Leitsätzen war mir noch bekannt geworden, daß als normale Beschaffenheit für Marmeladen die im Vorjahre auf unserer Hauptversammlung gutgeheißenen Leitsätze gelten sollten. Nicht bekannt war mir natürlich die Begründung, welche Kollege Beythien Ihnen heute hier vorbringen würde. Ich kann daher auch auf diese Begründung jetzt nicht eingehen, sondern will Ihnen nur ganz kurz meine Bedenken gegen die Leitsätze 1, 3—6 und 8 vortragen.

Der Leitsatz 1 verstößt meiner Ansicht nach gegen die Bestimmungen des Nahrungsmittelgesetzes, da er den Begriff der „Nachmachung" nicht berücksichtigt. Ich bin der Meinung, daß für unsere Vereinigung die Annahme eines Leitsatzes, worin ausgesprochen ist, „alle Zusätze sind bei Deklaration gestattet, sofern sie nur nicht gesundheitsschädlich oder wertlos sind", wegen der zu erwartenden Konsequenzen äußerst gefährlich ist. Ganz abgesehen von der sehr heiklen Frage der Gesundheitsschädlichkeit — ich erinnere an die Bor- und Salicylsäure —, wird die Frage „Was ist wertlos?" immer wieder zu neuen Streitigkeiten Anlaß geben. In manchen Fabrikantenkreisen besteht die Ansicht, alles was Geld kostet, hat noch Wert, so wurde z. B. die als Gewürz wertlose Bombay-Macis als nicht wertlos bezeichnet und auch die gewaschenen Himbeerkerne werden, da 100 kg 11 Mark kosten bezw. da das Auswaschen aus den Trestern Arbeit erfordert, als wertvoll hingestellt.

Alle Zusätze müssen schließlich eine Grenze haben und mit täuschenden und irreführenden Bezeichnungen muß endgültig einmal aufgeräumt werden. Eine Ware, welche über die Hälfte nicht normaler Bestandteile enthält, ist keine Zusatzware mehr, sondern eine Nachmachung.

Es wird z. B. niemanden einfallen, eine Mischung aus 51 % Apfelwein und 49 % Traubenwein noch als „Wein" anzusehen oder gar als „Wein" zu kaufen.

Leitsatz 3 muß als unannehmbar bezeichnet werden. Geht man von normaler Marmelade aus, so müssen nach meiner Erfahrung auf 55 Teile Zucker zum mindesten 45 Teile Früchte verwendet werden, um ein konsistentes Produkt zu erhalten welches nicht kandiert und nicht zu süß ist. Es ist nicht einzusehen, warum an Zusatzwaren nicht dieselben Anforderungen gestellt werden sollen.

Auch hier ist der Begriff der „Nachmachung" nicht berücksichtigt worden. Ein Produkt, das nur 20 % Fruchtbestandteile enthält, ist keine Marmelade mehr. Auch der Einwand, daß billige Marmeladen sonst nicht herzustellen seien, schlägt hier nicht durch, denn unsere billigen Marmeladen bestehen zum größten Teile aus Apfelmark

und das hierzu verwendete Apfelmark ist billiger wie Zucker. Es handelt sich hier hauptsächlich um Marmeladen mit Phantasienamen, die aus wenig Frucht mit Hilfe von Agar, Wasser, Fruchtsäuren und Farbe hergestellt werden und an welchen ein sehr großer Nutzen erzielt wird. Solche Produkte aber verdienen den Namen „Marmelade" nicht mehr, sondern sie sind als „nachgemacht" anzusprechen und als solche zu kennzeichnen.

Leitsatz 4: Dieser Leitsatz war mir nicht recht klar. Beim Lesen kann ich mich des Gefühls nicht erwehren, daß hierdurch der Zusatz von aus Früchten hergestellten Essenzen gestattet werden soll. Werden wirklich bei Herstellung eines Obsterzeugnisses Aromastoffe gewonnen und diese dem Produkte, aus welchem sie gewonnen sind, wieder zugesetzt, so dürfte hiergegen nichts einzuwenden sein. Ein besonderer Leitsatz hierüber erscheint mir aber überflüssig.

Leitsatz 5: Auch hier ist der Begriff der „Nachmachung" nicht berücksichtigt worden. Nach dem rechtskräftigen Urteile des Landgerichts Leipzig vom 16. Juli 1907 in Verbindung mit dem Urteile des Reichsgerichts vom 30. Dezember 1907 ist eine Ware, die aus über 50% nicht normaler Bestandteile besteht, als nachgemacht zu betrachten und sind Zusätze von 20—50% an Stärkesirup besonders zu kennzeichnen.

Ich möchte hier besonders darauf hinweisen, daß das Gerichtsurteil diese Feststellungen nicht bloß auf die Gutachten der als Sachverständigen vernommenen Nahrungsmittelchemiker, sondern insbesondere auch auf die Aussagen der technischen Sachverständigen und der vernommenen Zeugen stützt.

Leitsatz 6: Nach diesem Leitsatze ist die Verwendung von Trestern und Preßlingen der Himbeersaftfabrikation gestattet. In meiner vor kurzem erschienenen Abhandlung „Die Beurteilung von Marmeladen" habe ich darauf hingewiesen, daß nach der bisherigen Rechtsprechung eine unter Verwendung solcher Trester hergestellte Marmelade als „nachgemacht" zu bezeichnen ist, da sie wohl den Anschein einer Beerenobstmarmelade besitzt, nicht aber die wirkliche innere Beschaffenheit einer solchen. Dieser Leitsatz würde außerdem demjenigen für die normale Beschaffenheit widersprechen, da für die Marmeladenherstellung die Verwendung vollwertiger Früchte Voraussetzung ist.

Eine große Anzahl der hier Anwesenden hat jedenfalls früher einmal in der Praxis im großen Himbeersirup hergestellt und weiß, wie appetitlich die Trester aussehen. Für die Herstellung von Essenzen mögen die Trester wohl noch geeignet sein, zur Herstellung von „Marmeladen" sind sie es nicht.

Leitsatz 8. Dem Wunsche der Vertreter der Industrie bei Obsterzeugnissen, insbesondere bei Kompottfrüchten und bei Marmeladen mit Phantasienamen, einen Zusatz von organischen Säuren ohne Deklaration zuzulassen, muß entschieden entgegengetreten werden. Mir ist von Vertretern der Industrie mitgeteilt worden, daß sich Kompottfrüchte sehr wohl ohne diesen Zusatz herstellen lassen. Bei Marmeladen mit Phantasienamen kann er dazu dienen, den durch große Streckung mit Agar und Wasser verursachten leeren Geschmack zu verdecken. Ich habe hierüber Versuche angestellt mit und ohne Zusatz von $^1/_2$% Weinsäure. Während die Erzeugnisse ohne Weinsäure fad und leer schmeckten, zeigten diejenigen mit Weinsäure einen ganz angenehmen Geschmack, welcher den geringen Fruchtgehalt nicht vermuten ließ.

M. H.! Nachdem ich kurz meine Bedenken gegen die neueren Frankfurter Leitsätze zum Ausdrucke gebracht habe, gehe ich zu den von mir vorgeschlagenen Leit-

sätzen über. Ich glaube, ich brauche hierzu nicht viel zu sagen, da alle die Momente, welche für sie sprechen, in meiner vor kurzem erschienenen Abhandlung und in meinen heutigen Ausführungen enthalten sind.

Auf einen Punkt möchte ich nur kurz zurückkommen und dies ist die Forderung eines Mindestfruchtgehaltes. Bereits im Vorjahre wurde vom Kollegen v. Raumer eine Normierung des Zuckerzusatzes als wünschenswert bezeichnet. Wenn von einer solchen Normierung abgesehen wurde, so war der Grund wohl nur darin zu suchen, daß die Versammlung auf einen derartigen Antrag nicht vorbereitet war und daß noch zu wenig Erfahrungen hierzu vorlagen. Dies hat sich jetzt geändert. Die Forderung von mindestens 45 Teilen Früchte auf 55 Teilen Zucker leitet sich davon ab, daß bei Verwendung von Rohr- oder Rübenzucker durchgängig mindestens so viel Früchte verwendet werden müssen, um ein Zusüßwerden und ein Kandieren zu vermeiden. Was aber der Normalware recht ist, ist für die Zusatzware billig. Ich will hierbei nochmals andeuten, daß das Lebensmittelbuch der Vereinigten Staaten die gleiche Forderung stellt. Was Amerika fordert, können auch wir fordern. Ich habe heute bereits darauf hingewiesen, daß durch diese Forderung die Herstellung von billigen Marmeladen nicht unterbunden wird, und daß diese Forderung sich hauptsächlich gegen solche Produkte richtet, welche mit Hilfe von Agar aus wenig Frucht hergestellt sind und welche unter hochtönenden Phantasienamen angepriesen werden.

Hinzufügen möchte ich noch, daß sich diese Forderung, wie mir von industrieller Seite mitgeteilt wurde, auch praktisch sehr gut durchführen läßt. Selbst dann, wenn die Früchte, um eine spätere Verarbeitung zu ermöglichen, zu sterilisiertem Mark verarbeitet oder mit wenig Zucker angekocht werden, läßt sich die Einhaltung eines Mindestfruchtgehaltes durchführen, da der Fabrikant sehr wohl in der Lage ist, aus der Menge der ursprünglich verwendeten Früchte die zur Herstellung von Marmelade nötige Menge des Halbfabrikates zu berechnen.

In Leitsatz a findet sich diesmal für die normale Beschaffenheit die Forderung von unverdorbenen, vollwertigen Früchten gegenüber „frischen, vollwertigen Früchten“ im Vorjahre. Ich will hierzu bemerken, daß der Begriff „frisch“ von verschiedenen Seiten falsch aufgefaßt worden ist.

Es sollte mit „frisch“ hauptsächlich ausgedrückt werden, daß unverdorbene Früchte verwendet werden sollen.

Erst in neuester Zeit wurde ich aus Industriekreisen darauf aufmerksam gemacht, dass bei der Forderung „frische, vollwertige Früchte“ eine Verwendung von Dörrobst zur Herstellung von Marmeladen unzulässig, bei der Forderung „unverdorbene, vollwertige Früchte“ aber zulässig sei. Um eine endgültige Verabschiedung der Marmeladenfrage herbeizuführen, dürfte es sich empfehlen, auch hierzu Stellung zu nehmen.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass die aus frischen Früchten hergestellten Marmeladen einen besseren Geschmack besitzen als die aus Dörrobst dargestellten.

Im Interesse derjenigen Fabrikanten, welche bestrebt sind, dem Konsumenten durch Verwendung bester, frischer Früchte tadellose Ware zu liefern, dürfte es sich empfehlen, bei Marmeladen aus Dörrobst eventuell eine entsprechende Deklaration zu fordern.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch erwähnen, daß die Frage der Verwendung von Dörrobst auch beim Apfelmark von größter Bedeutung ist. Von industrieller Seite wurde mir mitgeteilt, daß hier eine Regelung sehr erwünscht ist, da derjenige Fabrikant, der als Apfelmark nur solches aus frischen Äpfeln herstellt und nicht

wagt, seinen Abnehmern ohne besonderen Hinweis ein Mark aus Dörrobst zu liefern, sehr im Nachteil und kaum konkurrenzfähig ist, da das Mark aus Apfelspalten erstens billiger und zweitens in der Farbe heller ist als dasjenige aus frischen Äpfeln. Es dürfte sich also auch hier empfehlen eine Regelung herbeizuführen. Ich würde auch hier einen Deklarationszwang empfehlen.

Zu den von mir vorgeschlagenen Deklarationen brauche ich nicht viel hinzuzufügen.

Von den Industriellen wird immer über die jetzt bestehende Rechtsunsicherheit geklagt. Woher aber kommt diese Rechtsunsicherheit? Doch nur von dem Fehlen präzis abgefaßter Begriffs- und Deklarations-Bestimmungen. Schon oft ist mir aus Industriekreisen gesagt worden: Schaffen Sie doch feste Normen, welche genau angeben, was erlaubt ist und was nicht, damit die bestehende Rechtsunsicherheit endlich einmal beseitigt wird.

Eine wesentliche Besserung würde sicher dann schon eintreten, wenn wenigstens die begutachtenden Chemiker von einheitlichen Grundsätzen ausgingen. Nur um in dieser Hinsicht Anhaltspunkte zu schaffen, habe ich in meine Deklarationsvorschläge zahlenmäßige Angaben aufgenommen.

In meinen Vorschlägen bin ich den Feststellungen des Leipziger Landgerichtsurteils deshalb gefolgt, weil diese auf Grund einer eingehenden Beweisaufnahme, zum Teil sogar auf Grund von Zeugenaussagen ausgesprochen wurden und weil die hier niedergelegten Ansichten sich nach meiner Erfahrung mit den Rechtsanschauungen und dem Rechtsempfinden der Detailisten decken. Dadurch, daß wir sächsischen Sachverständigen in den Landbezirken die Proben selbst entnehmen müssen, kommen wir mit den Detailisten in engste Fühlung und können am besten beurteilen, welche Deklarationen der Detailist versteht, und welche Schlüsse er aus Deklarationen zieht.

M. H.! Ich bin am Schlusse meiner Ausführungen. Der Jahresbericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden für das Jahr 1905 schreibt zu dem Kapitel Marmeladen: Wohl an keinem Industriezweige sind die Bemühungen der Nahrungsmittelkontrolle so spurlos vorübergegangen wie an der Marmeladenfabrikation. Zusätze von Trestern, Teerfarben und Stärkesirup sind an der Tagesordnung, ja die billigeren, sogen. gemischten Marmeladen bestehen zu 50% und mehr, oft sogar völlig aus gefärbtem Kartoffelsirup. Die Versuche der Untersuchungsämter, in dem Geschäftsprinzipe „Billig und schlecht" eine Änderung herbeizuführen, haben bei den Produzenten bislang nur wenig Gegenliebe gefunden.

M. H.! Sie haben es jetzt in der Hand. Wollen Sie verhindern, daß die vom Dresdener Amte so treffend geschilderten Zustände wieder Platz greifen und durch einen Beschluß unsererseits noch sanktioniert werden, dann bitte ich Sie, die Frankfurter Kompromißvorschläge abzulehnen, und empfehle Ihnen auf Grund mehrjähriger und eingehender Erfahrung auf diesem Gebiete die Annahme der von mir vorgeschlagenen Leitsätze.

Diskussion:

Dr. Beythien weist darauf hin, daß die Leitsätze Härtel's unter Ia bis d schon auf der vorjährigen Versammlung in Frankfurt angenommen worden sind, und daß daher eine nochmalige Abstimmung hierüber überflüssig ist. Zu Ie bemerkt er, daß die vorliegenden Erfahrungen zur Festsetzung eines bestimmten Verhältnisses von Frucht und Zucker noch nicht ausreichen, und empfiehlt daher, diesen Punkt bis nach Sammlung weiterer Unterlagen zurückzustellen. Ebenso bittet Beythien für die Beurteilung von Trestern und Kernen an Stelle des von Härtel vorgeschlagenen Leitsatzes If, den von ihm selbst vorgetragenen Satz 6 anzunehmen, also nur den Zusatz von wertlosen Destillations- und gewaschenen Preßrückständen

unter allen Umständen zu verwerfen. Bezüglich der Verwendung von teilweise ausgepreßten Obstrückständen hält er einen besonderen Beschluß nicht für erforderlich, da in den „Vereinbarungen“ bereits ihre Deklaration gefordert wird. Aus demselben Grunde, und außerdem, weil ein Zusatz von Trestern zu Marmelaten nicht als Nachmachung, sondern als Verfälschung anzusehen ist, erscheint auch der Leitsatz IID unzutreffend. Zu IIA bemerkt Beythien, daß dieser Vorschlag vor dem mit den Fabrikanten getroffenen Vereinbarungen keinerlei Vorzüge besitze. Es sei praktisch vollkommen gleichgültig, ob man die untere Grenze bei 20 oder 30% beginnen lasse, und zweckmäßiger, für die Festlegung des Begriffs „nachgemachte“ oder „Kunstmarmelade“ den Gehalt an Frucht, statt den an Stärkesirup zugrunde zu legen. Er beantragt daher, diese Leitsätze und den analogen unter IIF abzulehnen. Der Satz IIB läuft auf eine Beschränkung des Wassergehaltes hinaus, für welche zurzeit noch keine genügenden Unterlagen vorhanden sind. Auch ist nicht ersichtlich, wie Härtel sich die Deklaration der hierher gehörenden Erzeugnisse denkt. Es empfiehlt sich daher, diesen Punkt gemeinsam mit Ie späterer Beschlußfassung vorzubehalten. IIC stimmt sachlich mit dem vom Berichterstatter vertretenen Satze in der mit den Fabrikanten vereinbarten Form überein. Der Satz IIE ist hingegen als außerordentlich zweckmäßig zu bezeichnen und wohl geeignet, zur Grundlage weiterer Verhandlungen mit den Vertretern der Industrie zu dienen. Der Berichterstatter empfiehlt daher, die Härtel'schen Vorschläge mit Ausnahme von IIE abzulehnen und den mit den Fabrikanten vereinbarten Sätzen zuzustimmen. Die Beschlußfassung über Form und Größe der Deklaration bittet er, bis nach weiteren Verhandlungen mit den Fabrikanten auszusetzen.

Dr. Neufeld macht Mitteilungen über die in Amerika übliche Art der Deklaration.

Dr. Röhrig ist der Ansicht, daß die Leitsätze Härtel's als Grundlage dienen sollten.

Dr. Härtel glaubt, daß nur auf Grund seiner Leitsätze überhaupt etwas erreicht werde.

Dr. Juckenack hält die Frage der Kennzeichnung für besonders wichtig. Die Grenzlinie zwischen verfälscht und nachgemacht sei schwer zu ziehen. Die ganze Frage solle erst nochmals reiflich überlegt werden. Eine Beschlußfassung würde heute noch keinen Zweck haben.

Herr Dr. W. Nägeli als Vertreter des Vereins süddeutscher Konservenfabrikanten führt aus, daß Marmeladen fabrikmäßig tatsächlich anders hergestellt werden müßten wie im Haushalte. Der Fabrikant sei zur Verwendung von Stärkesirup und Rückständen gezwungen. 99% aller Marmeladen enthielten Stärkesirup.

Der Vorsitzende stimmt Dr. Juckenack zu; die Frage sei noch zu wenig geklärt und solle nochmals in der Kommission vorberaten werden. Letztere solle durch Zuziehung von Dr. Härtel und Prof. Dr. Neufeld verstärkt werden. (Zustimmung.)

Herr Dr. W. Nägeli bringt folgende Vorschläge des Vereins süddeutscher Konservenfabrikanten vor: Entsprechend den Frankfurter Beschlüssen vom 7. Dezember 1907 soll jede Abweichung von der normalen Beschaffenheit gekennzeichnet werden. Diese Kennzeichnung soll auf besonderen Etiketten vorgenommen werden, 1. damit die Deklarationen stets ohne Ausnahme klar leserlich und auf den kleinsten Gefäßen angebracht werden können, wobei zweckmäßig durch die Aufschrift „Deklaration“ aufmerksam gemacht werden kann. 2. Damit die gesamte Industrie gezwungen wird, klar zu kennzeichnen und eine undeutliche Kennzeichnung mit zu kleiner Schrift ausgeschlossen ist. Diese Marke soll auf allen Gefäßen, aus denen offen verkauft wird, auf der Vorderseite, d. h. der dem Käufer zugewandten Seite angebracht werden. Diese Art der Kennzeichnung solle genügen. Dagegen dürften die Gefäße, die als Ganzes verkauft werden, die Marke auch auf der Rückseite, niemals aber auf dem Boden tragen. Die Kennzeichnung auf der Hauptetikette selbst genügt in allen Fällen, in denen sie ebenso klar in die Erscheinung tritt, wie auf der besonderen Marke. Diese Art der Kennzeichnung hätte den Vorteil, daß sie von allen Fabrikanten einheitlich angenommen werden würde. — Auch wenn die Zusätze gekennzeichnet sind, muß Geschmack und Charakter der Marmelade der Namensaufschrift entsprechen und von den Käufern anerkannt werden.

Herr Noll als Vertreter des Verbandes deutscher Geleefabrikanten stimmt im allgemeinen den Ausführungen des Herrn Dr. Nägeli zu. Sein Verband wünsche vor allem eine Reichsstelle, von der er entsprechende Auskünfte erhalten könne. Er befürwortet die Abfassung des Begriffes Marmelade nach den Grundsätzen, die in Frankfurt im Dezember 1907 von der Kommission der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker in Verbindung mit Vertretern des Vereines süddeutscher Konservenfabrikanten und des Vereines deutscher Fruchtsaftpresser festgesetzt worden sind. Er wünscht weiter Erledigung der Deklarationsfrage durch Annahme eines einheitlichen Etiketts, kurzweg „Noll'sche Deklarationsform“ genannt, gegebenenfalls neben anderen Deklarationsformen. Schließlich Schaffung eines Beirates zum Kaiserlichen Gesundheitsamte für die Lebensmittelgesetzgebung und für die Regelung und Überwachung des Verkehres mit Nahrungs- und Genußmitteln unter Hinzuziehung von frei gewählten Vertretern aus Handel und Gewerbe.

Herr Hänel als Vertreter des Vereines deutscher Fruchtsaftpresser wünscht, daß vorläufig wenigstens eine zweckdienliche Kasuistik geschaffen werde, da Sondergesetze noch in

weiter Ferne stehen dürften. Es sollte unterschieden werden zwischen zulässigen, mit Deklaration zulässigen und unzulässigen Nahrungs- und Genußmitteln. Dies wäre besser als die Bezeichnung verfälscht usw. Die Frage der Konservierungsmittel solle nur soweit berücksichtigt werden, als die chemische Seite in Betracht komme. Die Frankfurter Beschlüsse vom 7. Dezember 1907 seien annehmbar, es sollten jedoch in der gleichen eingehenden Beratungsweise auch die übrigen erörterungsbedürftigen Gegenstände der Industrie, wie Koch- und Gärverluste, Nachpressenfrage, die sog. Brauselimonadensirupe, Frage des deklarationsfreien Zusatzes von organischen Säuren in einzelnen unbedenklich erscheinenden Fällen usw. behandelt werden. Er bitte daher, im Laufe des Jahres diese Kommissionsberatungen fortzusetzen.

Dr. Röhrig führt aus, daß die Disharmonien, die in bezug auf die Marmeladenfrage in recht scharfer Weise zum Ausdrucke kamen, sich hauptsächlich auf die auseinandergehenden Anschauungen über die Begriffsbestimmungen einer reinen Marmelade stützten. Er gibt seiner Freude Ausdruck, daß die grundlegenden Begriffsbestimmungen bereits von der Freien Vereinigung Anerkennung gefunden haben und daß auch die Vertreter der Industrie sich hierzu bekannt haben. Es sei zu hoffen, daß auch die „Outsiders" noch den richtigen und baldigen Anschluß fänden. Den Ausführungen des Herrn Dr. W. Nägeli gegenüber, daß Marmeladen ohne Stärkesirup nicht hergestellt werden könnten, stellt er fest, daß in Leipzig bereits von fünf Firmen Marmeladen angeboten werden, die nur aus Frucht und Zucker bestehen; danach scheinen also die stärkesiruphaltigen Waren im Verschwinden begriffen zu sein.

Herr Noll wünscht, daß die Frankfurter Beschlüsse wenigstens bis auf weiteres Geltung haben sollten.

Der Vorsitzende bestätigt, daß unbedingt Klarheit geschaffen werden müsse. Die Kommission soll in der erweiterten Form bald wieder zusammentreten; von einer Beschlußfassung sei heute abzusehen. (Zustimmung.)

Herr Dr. Nägeli schlägt vor, Marmeladen und Fruchtsäfte zu trennen; dadurch würde manche Schwierigkeit beseitigt werden.

Es folgt der Vortrag:

Über die Herstellung von borsäurefreien Krabbenkonserven.

Von

P. Buttenberg.

Mitteilung aus dem staatlichen Hygienischen Institut zu Hamburg.

An unseren Meeresküsten kommen verschiedene Krabbenarten vor, die als Nahrungsmittel für Menschen geschätzt werden. An erster Stelle ist die in großen Mengen vorhandene gemeine Nordseekrabbe (Crangon vulgaris Fabr.) zu nennen, mit deren Verarbeitung zur Konserve die nachfolgenden Untersuchungen sich fast ausschließlich befassen. Gleichzeitig mit dieser Krabbenart werden in der Nordsee an einzelnen Stellen, so z. B. in der Norder-Piep nördlich von Büsum und im Sommer auch in der Eider-Mündung kleine Krabben mitgefangen, die beim Abkochen eine rötliche Farbe annehmen. Diese roten Nordseekrabben (Pandalus annulicornis Leach), die höher als die gewöhnlichen Nordseekrabben bezahlt werden, kommen meistens nur vereinzelt vor, doch können zuweilen aus den einzelnen Fängen ganze Postkollisendungen herausgesucht werden. Mit der letzteren Krabbenart ist nicht zu verwechseln die Ostseekrabbe (Palaemon Squilla L.), die beim Abkochen ebenfalls schön rot wird. Ostseekrabben werden nicht in solchen Mengen wie die gewöhnlichen Krabben der Nordsee gefangen. An der Ostsee bringt der Fischer etwa 3—4 Pfund Krabben vom Fang heim. Diese Krabben kommen nur in Schalen in den Handel und werden etwa 3—4-mal so teuer wie die gewöhnlichen Nordseekrabben verkauft. Nach Mitteilungen

in der Literatur[1]) hat man früher in Berlin der billigen gewöhnlichen Nordseekrabbe durch Behandlung mit Anilinfarbstoffen das Aussehen der Ostseekrabben verliehen. Die ersten Ostseekrabben — ob es in der Ostsee gefangene oder die beschriebenen, rötlichen Nordseekrabben waren, muß ich dahin gestellt sein lassen — habe ich im Jahre 1908 hier am Orte im Schaufenster in der ersten Hälfte des März gesehen. Außer den genannten drei Krabbenarten trifft man jetzt das ganze Jahr hindurch die schön rot gefärbten großen Tiefseekrabben an, die unter der Bezeichnung Norwegische Krabben (Pandalus borealis Kröger) lose in Schalen zum Preise von etwa 1 M. für 0,5 kg vertrieben werden. Abbildungen[2]) dieser vier Krabbenarten finden sich auf der dieser Arbeit beigefügten Tafel. H. Räbiger hat bereits früher Angaben über die zoologische Unterscheidung der gewöhnlichen Nordsee- und der Ostseekrabbe gebracht. Herr Dr. O. Steinhaus vom naturhistorischen Museum zu Hamburg, dem ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche, hat die Liebenswürdigkeit besessen, die abgebildeten vier Krabbenarten zu bestimmen und deren Merkmale als Anhang zu dieser Mitteilung kurz zusammenzustellen.

Zum menschlichen Genuß bestimmt, kommen die Nordseekrabben wie auch die übrigen Krabbenarten nicht im natürlichen, sondern nur im konservierten Zustande in den Handel und zwar als sog. frische Krabben in Schale oder nach dem Entschälen in Fabriken zur Büchsenkonserve verarbeitet. Wenn man daher von Krabbenkonserven spricht, ist darunter nicht etwa nur das in Dosen eingefüllte Krabbenfleisch zu verstehen. Krabbenfleisch verarbeitet man vielfach mit Wasser, Essig und Gelatine zur Krabbengallerte, die als einzelne kleine Portionen oder in Dosen gefüllt vertrieben wird.

Nach den Erhebungen des Deutschen Seefischerei-Vereins sind in letzter Zeit jährlich etwa 4 000 000 kg Nordseekrabben gefangen, von denen zum menschlichen Genuß etwa 1 500 000 kg als Krabben in Schale und 1 250 000 kg als Dosen-Konserven verbraucht worden sind. Der verbleibende Rest ist als Viehfutter, zu Düngerzwecken und als Köder beim Aalfang verwendet. Mit dem Fang der Krabben befassen sich an der Deutschen Nordsee-Küste rund 200 Fischereifahrzeuge. Die Zahl der Krabbenfischer betrug 1906 1054 Mann. Die fabrikmäßige Verarbeitung des Krabbenfleisches zur Dosenware erfolgt seit 10—15 Jahren hauptsächlich in etwa 25 Fabriken der Ortschaften Neuharlingersiel, Varel, Cuxhafen, Otterndorf, Marne, Meldorf, Büsum, Heide und Tönning a. d. Eider. Da für die Haltbarkeit der Krabbenkonserven (Krabben in Schale und Krabbenfleisch in Dosen) alle Maßnahmen, welche vom Fang an ergriffen werden, von Bedeutung sind, so muß etwas näher auf die z. Z. übliche Zubereitung eingegangen werden.

Der Fang der Nordseekrabben erfolgt entweder vom Strande aus im Wattenmeer mit Handkescher oder weiter draußen durch Fischerfahrzeuge (Boote und Segelkutter). In Oldenburg setzt man Körbe — ähnlich wie sie beim Aalfang Verwendung finden — aus, in welchen die Krabben beim Wechsel von Flut und Ebbe hineingetrieben werden. Der Krabbenfang fällt je nach der Jahreszeit und je nach dem Fangort verschieden aus. In der Elbmündung beginnt die Fangzeit Anfang März und dauert je nach der Witterung bis Oktober und November; mit dem ersten Schnee pflegen die Krabben zu verschwinden. Es ist vorgekommen, daß ausnahmsweise von

[1]) Zeitschr. Fleisch- u. Milchhyg. 1897, 7, 190.

[2]) Drei von diesen Abbildungen sind entnommen aus Thomas Bell, A History of the British Stalk-eyed Crustacea. London 1853. John van Voorst.

Marne noch zu Weihnachten Krabben angeliefert sind. Cuxhafen hat häufig im Frühjahr zeitiger Krabben als Tönning a. d. Eider. Am letzteren Orte sind die Krabben im Frühjahr recht groß, werden nach dem Sommer zu kleiner, um dann erst im Herbst wieder etwas zuzunehmen. Bei Cuxhaven werden mit dem Handnetz im Watt kleine blasse Krabben gefangen. Die Fischerfahrzeuge dagegen befördern größere Krabben zutage, deren Größe noch zunimmt, wenn Wind, Wetter und Strömung den Fischern gestatten, ihrem Handwerk auf dem großen Vogelsande nachzugehen. Die Fischerei in Büsum beginnt in der Regel etwas später; die anfangs kleinen Krabben sind im Sommer besonders in der Süder-Piep schön groß, während zur gleichen Zeit die Norder-Piep für gewöhlich kleinere Ware liefert. In der Schatzkammer vor Büsum werden grünliche und gelbliche Krabben mit langem dünnen Leib gefangen, die wenig Ausbeute an Fleisch liefern und sich außerdem schlecht halten. An einer lochartigen Vertiefung der Elbmündung, woselbst der schlammige Untergrund stark mit kleinen Grünalgen und Kraut bewachsen war, hatten wir Gelegenheit, Krabben mit grünlichem Kopfe zu fangen. Auch nach dem Ausschälen war das Fleisch noch grün und weniger appetitlich. Da diese Ware schlecht zu verwerten ist, vermeiden es die Fischer, dort ihre Netze auszuwerfen. Marne hat fast das ganze Jahr hindurch kleine Krabben, die jedoch im Herbst 4—6 Wochen lang recht groß werden. Bei der Insel Pellworm wird im Frühjahr nicht gefischt. Im Mai erhält man dort sehr schöne und große Krabben, die im Herbste kleiner werden; außerordentlich groß, aber gröber im Fleisch sind die Sommerkrabben.

Beim Fang der Krabben auf See benutzen die Fischer ein sich verengendes Schleppnetz, dessen Ende mit einem Strick zugebunden wird. Das ausgeworfene Netz wird vom treibenden Fahrzeuge über den Meeresgrund hinweggeschleift und nach dem Anbordziehen durch Öffnen des Verschlusses seines Inhalts entleert. Das Netz bringt im bunten Durcheinander außer Krabben viele andere Gegenstände (Sand, Schlick, Algen, Seeteufel, Schollen, Zungen und weitere Fischarten) herauf. Der auf Deck geschüttete Fang wird mit Hilfe von viereckigen, grobmaschigen Sieben, die auf einer Leiste hin- und herbewegt werden, gesondert und ausgelesen. Die zu kleinen Krabben fallen hindurch und werden mit Schaufeln wieder direkt ins Wasser geworfen. Beim Nichteinhalten dieser Maßregel würden die Fischer sich selbst stark schädigen. An anderen Stellen der Nordseeküste sollen früher die zu kleinen Krabben als Fischfutter verkauft worden sein. Algenreste und besonders Schlick bleiben in ziemlichem Umfange an den brauchbaren, im Sieb lagernden Krabben haften. Man spült daher die Krabben meist direkt im Siebe mit Wasser ab und schüttet sie dann in lose geflochtene Weiden- oder Spankörbe, die etwa zu ein Drittel gefüllt und am Tau befestigt, durch Einsenken und Heraufziehen im Meerwasser gereinigt werden. Die auf schlickhaltigem Grunde gefangenen Krabben lassen sich am schlechtesten sauber machen. Die Säuberung der Krabben und weitere Verarbeitung erfolgt fortlaufend zwischen den einzelnen Fängen und wird, wenn Zeit und Wetter es ermöglichen, der Hauptsache nach draußen auf See vorgenommen. Die zuletzt gefangenen Krabben kommen z. B. in Cuxhaven häufig ungewaschen im Hafen an und werden erst am Liegeplatze der Fahrzeuge der beschriebenen Reinigung unterworfen.

Lebende Krabben fressen sich gegenseitig bald an. Die von mechanischen Beimengungen befreiten Krabben werden sofort an Bord in Kochsalz enthaltendem Wasser abgekocht. Dabei wird das Wasser des Ortes verwendet, in welchem das Fahrzeug sich gerade befindet. Was nicht auf See abgekocht werden konnte, muß

am Liegeplatze im Hafen erledigt werden. Zu diesem Zwecke führen die Krabbenfahrzeuge einen eingemauerten emaillierten, mit Deckel versehenen Kessel an Bord, der mit Steinkohlen geheizt wird. Dem Wasser im Kessel wird etwa 5 Pfund Kochsalz zugesetzt, wenn die Krabben zum Verarbeiten in Dosen bestimmt sind, und dieser Zusatz wird auf etwa 8 bis 12 Pfund erhöht, wenn die Ware lose d. h. in Schale vertrieben werden soll. Das Salz wird auf See kaum gewogen, sondern mit den Händen abgemessen in den Kessel befördert. Die Kochdauer, deren Länge der Fischer nach der eintretenden Farbenveränderung der Krabben beurteilt, währt etwa 10 bis 20 Minuten. Während die lebende Nordseekrabbe grau-glasig durchschimmernd aussieht, wird sie nach der Abkochung undurchsichtig und orangerot. Die abgekochten Krabben werden mit einem Kescher aus dem Kessel herausgefischt, auf Horden mit engmaschigem Drahtnetz ausgebreitet, nochmals ausgelesen, an der Luft bezw. Sonne getrocknet und nach dem Abkühlen in etwa 20 bis 50 Pfund fassende Körbe gefüllt, in denen die Ware zum Fabrikanten bezw. Händler befördert wird.

Die Güte des Wassers, welches zum Säubern und Abkochen der Krabben gebraucht wird, ist eine verschiedene je nach der Entnahmestelle. Am geeignetesten ist das draußen auf See geschöpfte; dieses kann aber auch ungleich ausfallen, und zwar bei ruhigem Wetter schön klar, bei bewegter See durch aufgewühlte suspendierte Stoffe stark getrübt. Das Wasser vom Liegeplatze im Flusse und an Land kann weniger einwandfrei sein. In Geestemünde (Regierungsbezirk Stade) mußte gegen die Unsitte der Fischer, die Krabben durch Eintauchen in den Geestefluß — die Liegestelle der Boote befindet sich gerade an der Mündung des Geestemünder Kanalnetzes — zu waschen, eingeschritten werden, da vielleicht auf den gerügten Brauch mehrere Typhusfälle in den letzten Jahren zurückzuführen waren[1]). Das beim Abkochen der Krabben verwendete Wasser färbt sich stark schmutzig. Die Zunahme dieser Verschmutzung hängt ab von der Sauberkeit der gewaschenen Krabben, von der Art des zum Abkochen geschöpften Wassers und von der Anzahl der mit derselben Füllung ausgeführten Abkochungen. Eine jedesmalige Anwendung von frischem Wasser bei den einzelnen Abkochungen erscheint nicht unbedingt erforderlich. Dabei würde der Verbrauch an Heizmaterial und Kochsalz sowie der Verlust an Zeit — das Anheizen des Wassers dauert etwa 10—15 Minuten — zu groß sein. Doch darf es nicht vorkommen, daß die Farbe des Wassers durch fortgesetzte Wiederverwendung eine ekelerregende Beschaffenheit annimmt. Um den Verlust an Zeit zu vermeiden, und um das Abkochen schneller zu bewältigen, hat man schon den Vorschlag gemacht, auf den Krabbenfahrzeugen einen zweiten Kochkessel einzubauen.

Wir haben wiederholt Gelegenheit gehabt, das Abwaschen und Kochen der Krabben auf See und vom Lande aus zu beobachten. Das Wasser im Hafen von Cuxhaven, das durch Ein- und Ausströmen beim Wechsel von Ebbe und Flut fortgesetzt erneuert wird, kann nicht direkt als ungeeignet zum Behandeln der Krabben angesehen werden. Immerhin erscheint es auch uns zweckentsprechender, den besprochenen Reinigungs- und Kochprozeß soweit wie möglich draußen mit dem reinen Seewasser auszuführen. Die Tönninger Fischer, welche vom Ort des Fanges bis zum Liegeplatze im Hafen einen ziemlich weiten Weg zurücklegen müssen, haben zumeist genügend Zeit, das Reinigen und Abkochen der Krabben schon vor Ankunft im Hafen zu erledigen, nur bei erheblichem Sturm kann ausnahmsweise diese Arbeit auf der Fahrt nicht fertiggestellt werden. In St. Peter und Ording erfolgt der Fang in

[1]) Das Gesundheitswesen des Preußischen Staates 1905, S. 372.

Booten mit Grundnetz; zum Abkochen werden die lebenden Krabben an Land gebracht. Das Fangen der Krabben im Watt mit Handkeschern (Krabbenstreichen) wird meist von älteren Frauen ausgeführt; diese kochen die Krabben erst zu Hause ab.

Die von den Fischern angelieferten Krabben breiten die Fabrikanten in schattigen und luftigen Räumen auf zementiertem Fußboden aus. Der Versand der lose zu vertreibenden Krabben erfolgt in Spankörben, auch verwendet man für Postkollisendungen rund 10 Pfund-Blechdosen, die mit der Falzmaschine verschlossen werden. Daß die hierzu bestimmte Ware in einem stärker Kochsalz enthaltenden Wasser abgekocht wird, ist bereits erwähnt. Die Haltbarkeit der Krabben in Schale ist besonders in der heißen Jahreszeit keine sehr große. Zurzeit kann das große Absatzgebiet Berlin nicht genügend mit Nordseekrabben in Schale versorgt werden, während dort überall die norwegischen Tiefseekrabben anzutreffen sind. Es wird zu sehr beim Abkochen an Kochsalz gespart. Auch läßt die Art des Transportes zu wünschen übrig. Für die weiter von der See entfernt liegenden Orte sucht man die Krabben in Schale durch Aufstreuen von Borsäurepulver etwas haltbarer zu machen. Die Maßregel gewissenhafter Kleinhändler, möglichst nur für den Bedarf von 1 bis 2 Tagen bestimmte Mengen zu beziehen und dann die nicht rechtzeitig abgesetzte Ware zu vernichten, kann nur gebilligt werden. Wesentlich haltbarer und daher auch leichter verkäuflich sind die norwegischen Krabben in Schale, die in Blechdosen verpackt nach hier gelangen. Die ausgeführten Analysen lassen erkennen, daß die größere Haltbarkeit nicht in letzter Linie auf einen höheren Gehalt von Kochsalz im Krabbenfleisch zurückzuführen ist. Durch zweckentsprechende Versuche dürfte es nicht aussichtslos erscheinen, den zurzeit ziemlich begrenzten Absatz an Nordseekrabben in Schale wesentlich zu fördern.

Ein großer Teil der Nordseekrabben wird entschält und in Fabriken zur Dosenware verarbeitet. In den Händen dieser Fabriken liegt meist auch der Versand der Krabben in Schale. Geschälte Krabben verarbeitet man meist von Juni bis Oktober; am brauchbarsten ist hierzu die August- und Septemberware; was früher und später gefangen wird, geht als Krabben in Schale fort. Beim Betrieb im Sommer muß die von See kommende Ware noch an demselben Tage geschält und in Büchsen untergebracht werden. Es wird daher zu dieser Zeit bis in die Nacht hinein gearbeitet. Zur kühleren Jahreszeit kommt es vor, daß die später am Tage angelieferten Krabben bis zum anderen Morgen liegen bleiben. Am gefährlichsten für die Krabbenkonservierung ist die schwüle Luft beim Gewitter.

Das Schälen der Krabben, welche zur Büchsenware verwendet werden sollen, erfolgt nicht in den Betriebsräumen der Fabrikanten, sondern zerstreut in den Behausungen. Hauptsächlich Kinder, ältere und aus sonstigen Gründen ans Haus gefesselte Personen führen diese Heimarbeit aus. Auch manche rüstigen Leute, die es ablehnen würden, zur Ausführung dieser Arbeit nach einer Fabrik zu gehen, verschaffen sich auf diese Weise einen kleinen Nebenverdienst. Die Ausfahrt und Rückkunft der Krabbenfänger ist ganz abhängig von Ebbe und Flut. Mit ersterer ziehen die Fischer hinaus und kommen mit letzterer zurück. Das Eintreffen im Hafen ist daher ein verschiedenes. Sobald die Fischer zurückgekehrt sind, kommen in Cuxhaven die Kinder der verschiedenen Familien, in deren Wohnungen Krabben geschält werden, zum Fabrikanten und empfangen dort je nach der Ergiebigkeit des Fanges je 30 bis 40 Pfund, die in emaillierten Eimern abgewogen und meist auf dem Handwagen nach Hause gefahren werden. Die Ausbeute an Krabbenfleisch, die

der Fabrikant fortlaufend durch Rückwiegen kontrolliert, beträgt etwa 30 bis 35 % und kann bei Ausführung der Arbeit durch geübtere Frauen auf etwa 38 % gesteigert werden. Im Frühjahr, wenn die Krabben arm an Fleisch sind, ist der Gewichtsverlust beim Schälen ein größerer. In Tönnig a. d. Eider werden an die einzelnen Familien nur je 4—5 kg, im Sommer noch weniger Krabben ausgegeben, damit die geschälte Ware umgehend zurückgebracht wird. Das Fleisch, welches langsam geschält ist, kann häufig nicht verarbeitet werden. Ein Fabrikant in Tönning beschäftigte zuweilen 80—100 Frauen, die für jede Familie am Tage 5—6-mal je 4 bis 5 kg Krabben zum Schälen holten. Für das Schälen von 1 kg Krabben wird im allgemeinen 0,10 M. bezahlt. 5 kg Krabben sind etwa 1/2 bis 2 Stunden unterwegs; langsamen Schälern gibt man weniger mit. Der letztgenannte Fabrikant hat an manchen Tagen 2500 kg frische Krabben verarbeitet und bis zu 250 M. Lohn für Schälen ausgegeben. Daß dort für letztere Arbeit 150—200 M. täglich gezahlt werden, soll häufig der Fall sein. In Heide und Marne gibt man größere Mengen von Krabben an etwa 15 Frauen ab, die dann die zu schälenden Krabben schnell weiter verteilen.

Manche Fabrikanten lassen die Krabbenschalen stets zurückbringen, die als Dünger, ferner als Schweine-, Fisch- und Geflügelfutter Verwendung finden. Eine Fabrik bei Heide verarbeitet die von Tönning, Büsum, Marne und Heide angelieferten Schalen. Einzelne Krabbenkonservenfabriken trocknen die Schalen selbst und geben dieselben sackweise an die Landleute ab. Für das Geestland wird dieser Dünger gern genommen. Schweine und Hühner fressen die Krabbenschalen anfangs begierig; die Freßlust nimmt aber später ab. Bei Krabbenfütterung wird Schweinefleisch, besonders der Speck, leicht fischig.

Mit dem Schälen der Krabben in den einzelnen Haushaltungen sind gewisse Übelstände verknüpft, die nicht abgeleugnet werden können und gerade bei der Herstellung von Konserven nach Möglichkeit vermieden werden müssen. Die Durchführung der notwendigen Sauberkeit kann bei der Heimarbeit vom Fabrikanten nicht in der gewünschten Weise überwacht werden. Die Infektionsgefahr wird vergrößert. Durch den Transport der Krabben zwischen Fabrik und Wohnung wird die Zeit bis zur Unterbringung in Dosen verlängert. Es ist nicht zu verkennen, daß die Ausführung des Schälens in den Fabriken nicht unerhebliche Schwierigkeiten verursachen und die Ware verteuern würde, zumal da sich diese Arbeit nicht auf den ganzen Tag oder auf eine bestimmte Zeit verlegen läßt. Brauchbare Maschinen[1]), denen man diese Arbeit anvertrauen kann (Krabbenschälmaschinen), sind trotz des von einigen Fabrikanten ausgesetzten hohen Preises für den Betrieb noch nicht zu haben. Der deutsche Seefischer-Verein will sich gemeinsam mit dem Verein der Fischindustriellen Deutschlands bemühen, ähnliche Maßregeln zur Überwachung der Sauberkeit im Hausbetriebe zu ergreifen, wie dieselben in Braunschweig zur Beaufsichtigung der Heimarbeit von den Gemüsekonservenfabrikanten vereinbart sind.

Nach der Fabrik zurückgeliefert, werden die geschälten Krabben in Blech- oder Holzwannen angesammelt und möglichst umgehend in Büchsen gefüllt. Im Gebrauch befinden sich 1/2, 1 und 2 Pfund-Dosen, deren Größenverhältnisse aus einer späteren Tabelle zu ersehen sind. Vor dem Einfüllen werden die Büchsen mit Pergamentpapier ausgelegt. Wie bei der Butter ist die Art des als Packmaterial verwendeten Pergamentpapieres nicht ohne Einfluß auf die Güte der Krabbenkonserven. Der Ver-

---

[1]) Die Konstruktion einer Krabbenschälmaschine ist im Deutschen Reiche bereits vom 9. März 1906 ab patentiert (D.R.P. No. 183 640, Klasse 34 b, Gruppe 7).

schluß der mit Gummidichtung versehenen Deckel erfolgt in der Falzmaschine; vollständig gelötete Büchsen trifft man nur bei Auslandsware an. Einer besonderen Reinigung und Sterilisation werden die Büchsen vor der Beschickung wohl meist nicht unterworfen. Zur Konservierung sind bisher die Krabben mit Borsäurepulver kurz vor dem Einfüllen eingepudert worden. Die verschlossenen Dosen werden in einem mit losem Deckel versehenen Kessel voll von siedendem Wasser geworfen und darin bei $^{1}/_{2}$ Pfund-Dose etwa 20 Minuten und bei größeren Packungen etwas länger belassen. Die Dosen bewegen sich frei im Kessel. Etwa undicht verschlossene Büchsen erkennt man am Entweichen und Aufsteigen von Luftblasen. Diese letzteren Dosen fischt man schnell heraus und wirft sie nach dem Verlöten der defekten Stellen in den Kessel zurück. Einige Fabriken erhitzen im Autoclaven unter schwachem Druck. Nach dem Erhitzen werden die Büchsen an der Luft oder durch Einlegen in kaltes Wasser schnell abgekühlt, mit einem Tuche nachgetrocknet und im Keller bis zum Versande aufgestapelt. Die chemische Zusammensetzung der Nordseekrabben in verschiedener Form, sowie die zweier weiteren Krabbenkonserven ist aus nachfolgender Tabelle zu ersehen:

Chemische Zusammensetzung der Krabben.

1. Gewöhnliche Nordseekrabben.

Art der Zubereitung	Ganze Krabben (Fleisch + Schale)			Fleisch				Schale		
	Wasser %	Asche %	Kochsalz %	Wasser %	Asche %	Kochsalz %	Borsäure %	Wasser %	Asche %	Kochsalz %
Frisch gefangen, ungekocht	74,52	5,04 (1,68 %	0,53 Fett)	—	—	—	—	—	—	—
Abgekocht als Konserven zu verarbeiten	—	—	—	75,11	2,11	0,87	—	—	—	—
Abgekocht als Krabben in Schale zu verkaufen	67,42	7,54	2,46	71,26	3,40	2,22	—	65,34	9,92	2,43
Dosen-Konserven aus dem Handel	—	—	—	71,22—72,66	2,64—3,78	0,75—1,87	0,57—2,28	—	—	—
2. Norwegische Krabben.										
Abgekocht als Krabben in Schale lose verkauft	—	—	—	67,50	7,61	6,27	nicht nachweisbar	63,40	13,73	6,31
3. Amerikanische Krabben (Barataria Schrimp.).										
Dosen-Konserven aus dem Handel	—	—	—	68,20	3,71	2,38	nicht nachweisbar [1])	—	—	—

Die Krabben in Schale und das Krabbenfleisch in Dosen werden als Belag für Butterbröte, ferner zur Herstellung von Suppen, Saucen — ähnlich wie die Schnecken und Muscheln in Frankreich — Mayonnaisen, Salat und dergl. verwendet.

[1]) Auch sonstige bekannte Konservierungsmittel waren nicht nachweisbar

Konservensalze für Krabben.

Als Ersatz der Borsäure sind den Fabrikanten eine Reihe von Konservierungsmitteln empfohlen, von denen wir die nachfolgenden untersucht haben:

1. Konservensalz für Krabben: Benzoesaures Natrium.
2. Hydrin-Konservensalz: Benzoesäure, benzoesaures und phosphorsaures Natrium, Kochsalz, Salpeter und Aluminiumsulfat.
3. Hydrin-Konservensalz: Benzoesaures Natrium und Milchzucker.
4. und 5. Krabbenkonservierungsmittel und Crustin: Kochsalz, Salpeter und benzoesaures Natrium.
6. und 7. Konservierungsmittel für Krabben: Benzoesäure.
8. Benzoesaures und phosphorsaures Natrium, Kochsalz und Zucker.

Mit der Herstellung von borsäurefreien Krabbenfleischkonserven in Dosen und den dazu notwendigen anderweitigen Arbeiten haben wir uns fortlaufend seit Frühjahr 1907 befaßt. Außer verschiedenen Laboratoriumsversuchen sind in einer Cuxhavener Fabrik in den Monaten April, Mai, Juni, August und November des Jahres 1907 und ferner in einer Hamburger und einer Tönninger Fabrik im April und Mai 1908:

458 Stück . . . . . . $^1/_2$ Pfund-Dosen
95 „ . . . . $^1/_1$ „ „
22 „ . . . . $^2/_1$ „ „

Krabbenkonserven hergestellt worden. Die Verteilung der Versuche auf die ganze Fangzeit hin (Frühjahr, Sommer und Spätherbst) ermöglichte es, Krabbenfleisch von verschiedener Beschaffenheit und Haltbarkeit zu verwenden. Um die Erfahrungen der früheren Versuche bei den späteren zu verwerten, war es notwendig, immer größere Zwischenräume einzuschalten. An Enttäuschungen hat es dabei nicht gefehlt. Die Einzelheiten aller Versuche aufzuführen, würde zu weit führen.

Bei der Prüfung der nicht unbedeutenden Mengen von Konserven ist in ähnlicher Weise verfahren worden wie bei den Vorarbeiten zur Hamburger allgemeinen Ausstellung für hygienische Milchversorgung im Jahre 1903[1]). Damals fiel uns die Aufgabe zu, große Sendungen von Dauermilchpräparaten verschiedenster Art auf Haltbarkeit und Güte zu begutachten. Von jeder angefertigten Krabbenkonservenart ist ein Teil 1 bis 3 Wochen bei 37° bebrütet und längere Zeit der Zimmertemperatur ausgesetzt worden. Wir müssen jedoch gleich an dieser Stelle darauf hinweisen, daß bei dieser Untersuchungsart nicht auftreibende Krabbendosen durchaus nicht immer geeignet zu sein brauchen. Auch äußerlich nicht veränderte Büchsen haben vielfach erst beim Anstechen eine Druckerhöhung erkennen lassen. Häufig haben sich auch solche Dosen, welche ganz normalen Druck besaßen, schon bei der grobsinnlichen Prüfung ihres Inhalts als minderwertig oder sogar ungeeignet zum Genuß erwiesen. Meist machte sich in diesen Fällen ein fischiger oder an mehr oder minder alte Heringslake (Trimethylamin) erinnernder Geruch bemerkbar, der auf bakterielle Zersetzungen (Bakterienwucherung ohne Gasbildung) zurückzuführen war. Das verdorbene Krabbenfleisch zeigte zuweilen eine mürbe Beschaffenheit und eine eigenartige violettrötliche Verfärbung. Diese unliebsamen Veränderungen haben wir wiederholt auch bei solchen Büchsen beobachtet, die nach dem Bebrüten und nach 1 bis 2 Monate langem Lagern im warmen Zimmer sich im Aussehen, Konsistenz, Geruch und Geschmack als tadellos erwiesen hatten. Bei vorhandenen oder noch später ent-

[1]) Diese Zeitschrift 1904, 8, 568.

stehenden Rissen im Blech, Undichtigkeiten im Falz und dergleichen Mängeln, die durchaus nicht so selten vorkommen, können nachträglich niedere Organismen in die Büchsen dringen und deren Inhalt verderben.

Außer durch Feststellung der äußeren Eigenschaften und durch bakteriologische Untersuchung kann auch der Zustand der Krabbenkonserven auf rein chemischem Wege durch die quantitative Bestimmung des vorhandenen Ammoniakes ermittelt werden. Nach Loock[1]) soll der Gehalt an Ammoniak geeignet sein, das Alter der Fischkonserven zu schätzen. Wir werden an der Hand eines größeren Zahlenmateriales in einer späteren Mitteilung zeigen, daß die Höhe des Gehaltes an Ammoniak weniger vom Alter als vom Grad der bakteriellen Zersetzung abhängig ist.

Wir haben uns bemüht, haltbare Konserven durch Zusatz von unschädlichen Chemikalien und durch gleichzeitige Anwendung von zweckentsprechender Erhitzung herzustellen. Dabei ist, wenn von den Laboratoriumsversuchen abgesehen wird, stets das im Hausbetrieb geschälte Fleisch, wie es bis jetzt in der Praxis verwendet wird, verarbeitet worden. Von dem Zusatz einer konservierend wirkenden Substanz haben wir geglaubt auch aus dem Grunde nicht absehen zu dürfen, weil eine Dosenware in angebrochenem Zustande eine gewisse Haltbarkeit besitzen muß. Reines Krabbenfleisch würde nach dem Öffnen der Dosen zu schnell der Zersetzung anheimfallen.

Wenn auch chemische Zusätze und Erhitzen gleichzeitig bei den praktischen Versuchen angewendet sind, so erscheint es doch zweckmäßig, einige allgemeine Bemerkungen über die Einwirkung der Wärme auf die Krabben vorauszuschicken. Das Fleisch der Nordseekrabbe ist zarter und gegen Hitze empfindlicher als das Fleisch der Tiefseekrabbe (sogenannte norwegische Krabbe), der Krebse und Hummern. Selbst die schön roten Ostseekrabben scheinen widerstandsfähiger zu sein. Beim Erhitzen der Büchsen im offenen Wasserkessel geht die schwach orangerote Farbe der frisch abgekochten Krabben je nach der Dauer der Einwirkung in orangerötlich, orangegrau und grau über. Im Autoclaven bekommt das Fleisch bei 0,5 Atm. bereits einen Stich ins gelbliche und wird bei höherem Druck bräunlichgrau oder sogar direkt braun. Gleichzeitig tritt — wieder direkt abhängig vom Grade der Erhitzung — eine verschieden große Absonderung von Lake ein; die Krabben verlieren durch den Austritt des Wassers ihre zarte Beschaffenheit und einen Teil der eingeschlossenen Extraktivstoffe. Der Verlust an letzterem ist noch ein erheblicherer, wenn man die Krabben nicht trocken in Büchsen einlegt, sondern mit Wasser nachgefüllt sterilisiert. Die Keimabtötung wird leichter im offenen Wasserkessel erreicht als bei Büchsen, die im Autoclaven aufgeschichtet erhitzt werden. Im siedenden Wasserkessel werden die untersinkenden Krabbendosen in lebhafter Bewegung erhalten und ihr Inhalt (Fleisch, chemischer Zusatz, Wasserdampf und Luft) wird fortgesetzt durcheinander gerüttelt. Spätere Tabellen werden diese Angaben näher veranschaulichen. Für das Gelingen der Konservierung ist es wichtig, daß alle Stellen des Doseninhaltes auf die zur Sterilisation erforderliche Temperatur gebracht werden.

Um das Fortschreiten der Erwärmuug beim Kochen der gefüllten Krabbendosen in offenem Wasserkessel kennen zu lernen, haben wir dahin gehende Versuche mit den zurzeit handelsüblichen Packungen ausgeführt; diese Packungen sind folgende:

Art der Dose	Durchmesser	Höhe
$^2/_1$ Pfund	10,2 cm	14,5 cm
$^1/_1$ „	10,2 „	7,3 „
$^1/_2$ „	8,2 „	6,0 „

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 1900, 6, 417—419.

Die Temperaturen sind in der Mitte der Büchsen gemessen aus nachfolgender Tabelle zu ersehen:

Eindringen der Hitze beim Erwärmen der gefüllten Krabbendosen im Wasserkessel.

Zeit der Untersuchung	Trocken eingefüllt			Mit Wasser nachgefüllt		
	2/1-Dosen	1/1-Dosen	1/2-Dosen	2/1-Dosen	1/1-Dosen	1/2-Dosen
	Temperatur in Graden in der Mitte der Dosen					
Bei Beginn	20	19	22	20	20	19
Nach 5′	—	—	30	—	—	35
„ 10′	—	28,5	38	—	72	77
„ 15′	—	40,5	51	—	86	86
„ 20′	44	49	64	75	92,5	93,5
„ 25′	51	57	77	—	95	95,5
„ 30′	56	63,5	80	—	96,8	97
„ 35′	62	69	85	—	97,5	98
„ 40′	68,5	73,5	90	90	98	
„ 45′	73	77,5	93	92	98,5	
„ 50′	77	81	95	—	98,8	
„ 55′	80	84,5	97	94	99	
„ 1 Stunde	83	87	98	95		
„ 1 „ 5′	86	89,5	98,5	—		
„ 1 „ 10′	88	92	99	—		
„ 1 „ 15′	89,5	94	99	96		
„ 1 „ 20′	91,5	95,5		—		
„ 1 „ 25′	93	96,5		—		
„ 1 „ 30′	93,5	97		97,5		
„ 1 „ 35′	94	98		—		
„ 1 „ 40′	95	98,5		—		
„ 1 „ 45′	95,8	99		99		
„ 1 „ 50′	96,5					
„ 1 „ 55′	97					
„ 2 Stunden	97,5					

Die Schnelligkeit, mit welcher der Inhalt sich durchwärmt, ist abhängig von der Größe der Büchse und von der Art der Füllung. Trocken untergebrachte Krabben — die bisher übliche und erwünschte Art der Beschickung — nehmen wesentlich langsamer die Hitze an als Dosen, in denen die zwischen den eingefüllten Krabben verbleibende Luft durch Nachfüllen mit Wasser verdrängt worden ist. Hieraus erklärt sich auch der Umstand, daß bei der letzteren Beschickungsart leichter eine Vernichtung der vorhandenen Mikroorganismen durch Hitze erzielt werden kann.

Versuche mit Borsäure.

Die Konservierung der Dosenkrabben mit Borsäure war bisher allgemein üblich und ein verhältnismäßig bequem auszuführendes Verfahren. Um die Menge der zuzufügenden Borsäure hat man sich früher wenig Kopfschmerzen gemacht. Die von uns 1907 und 1908 untersuchten Handelskrabben (22 Dosen verschiedener Aufmachung) enthielten 0,57—2,28 % Borsäure. In früheren Jahren haben wir mehr

gefunden und es ist bekannt, daß Zusätze von 4—5 % vorgekommen sind. Eine schwer zu kontrollierende Anhäufung von Borsäure kann dadurch erfolgen, daß zuerst der Fischer schon dem Abkochwasser Borsäure beifügt oder auf die heiß aus dem Kessel kommenden Krabben streut. Beim Lagern der Krabben in Schale setzt man unter Umständen wieder Borsäure zu und schließlich die Hauptmenge kurz vor dem Einfüllen des Fleisches in Dosen. Unter diesen Umständen ist für einen bestimmten Gehalt an Borsäure nur schwierig Gewähr zu leisten. Gleich bei unseren ersten Versuchen in Cuxhaven sind Borsäurekrabben angefertigt, bei denen das Mittel einmal absichtlich in zu geringer Menge und dann auch in der zurzeit üblichen Weise zugefügt worden ist. Nach später ausgeführten Analysen enthielt das Fleisch der ersteren 0,35 % und das der letzteren 1,47 % Borsäure. Die Wirkung der Borsäure war folgende:

Borsäuregehalt	Art der Erhitzung	Bebrütet bei 37° 17 Tage, dann bei Zimmertemperatur aufbewahrt
0	20 Minuten im Wasserkessel	Sämtliche (3) Dosen nach 4 Tagen bombiert
0,35 %	20 Minuten im Wasserkessel	4 Dosen nach 14 und 15 Tagen, die fünfte nach 60 Tagen bombiert
1,47 %	20 Minuten im Wasserkessel	1 Dose nach 2 Monaten geöffnet: normal; zwei weitere Dosen nach 11 Monaten geöffnet: unverkäuflich. Eine weitere Dose war nach 14 Monaten äußerlich nicht verändert.

Bei der bisherigen Erhitzungsart (für ½ Pfund-Dosen 20 Minuten im Wasserkessel) war die Beigabe von 0,35 % Borsäure eine vollkommen ungenügende. Die Menge von 1,47 % im Fleisch hinderte — bis jetzt über ein Jahr lang — das Bombieren. Nach zwei Monaten waren diese Krabben ihren äußeren Eigenschaften nach sehr schön. Die erst nach 11 Monaten geöffneten, äußerlich unveränderten Dosen zeigten beim Anstechen etwas Druck; die Farbe war orangerötlich, Konsistenz etwas weich, Geruch ausgesprochen nach Heringslake, dabei eigenartg süßlich, an Melassesirup erinnernd, der Geschmack kräftig fischig. Die Verzinnung der Büchse wies nur an den Seitenwänden einige blindgraue Flecken und Punkte auf. In diesem Zustande war die Ware als unverkäuflich anzusehen. Bakterien konnten nicht nachgewiesen werden, doch ist anzunehmen, daß früher in der Büchse Wucherungen von Mikroorganismen stattgefunden haben, die später abgestorben sind. Die mehrwöchentliche Lagerung bei 37° und die sich daranschließende, faßt ein Jahr lange Aufbewahrung bei Zimmertemperatur wird nicht ohne Einfluß auf die äußere Beschaffenheit der Krabben gewesen sein. Immerhin bekundet dieser Versuch, daß ein Gehalt von 1,47 % Borsäure bei der bisher üblichen Erhitzungsart nicht unter allen Umständen auf die Dauer eines Jahres die Ware in einem brauchbaren Zustande zu erhalten vermag. Gleich hier soll eingefügt werden, daß die aus dem Handel entnommenen Krabbendosen nicht immer das Bebrüten vertragen können. Trotz eines ziemlich hohen Borsäuregehaltes kann Bombage oder eine beim Anstechen erst bemerkbare Druckvermehrung durch auf bakteriellem Wege erzeugte Gasanhäufung eintreten. Wir haben häufig feststellen können, daß in den Borsäure enthaltenden Krabbenkonserven des Handels fast durchweg Mikroorganismen vorhanden und nachzuweisen sind. Setzt man nach dem Durchschütteln von der in jeder Büchse etwas vorhandenen Lake

oder vom Fleisch direkt Platten an, so gelingt es nicht in allen Fällen, den wachstumhemmenden Einfluß der Borsäure sicher auszuschalten. Erst wenn man das Krabbenfleisch in Kolben mit nicht zu kleinen Mengen Bouillon bebrütet und dann hiervon Kulturen anlegt, findet man, daß die Abtötung der Mikrobien nicht erreicht worden ist. Zur Veranschaulichung einige Beispiele:

Bakteriologische Untersuchung von Handelskrabben.

No.	Art der Krabben und Zubereitung	Borsäuregehalt	Direkt angesetzte Gelatineplatten	Aus der Bouillonanreicherung angesetzte Agarplatten
1	Nordseekrabben in Dosen	0,67 %	aerob: verflüssigende Kolonien anaerob: kein Wachstum	Kokken, sporenbildende Stäbchen
2	desgl.	1,56 „	aerob: kein Wachstum anaerob: desgl.	Sporenbildende Stäbchen
3	desgl.	0,59 „	aerob: kein Wachstum anaerob: desgl.	Stäbchen und vorwiegend Sporen
4	desgl.	0,57 „	aerob: verflüssigende Kolonien anaerob: desgl.	Kokken, Stäbchen und Sporen
5	desgl.	0,98 „	aerob: Kokken und sporenbildende Stäbchen anaerob: desgl.	—
6	desgl.	0,98 „	aerob: sehr zart wachsende Kokken anaerob: desgl.	—
7	Nordseekrabbengallerte im Glasgefäß	1,18 „	verflüssigende Kolonien	Kokken und Sporen
8	Große amerikanische Krabben in Dosen	0	aerob: kein Wachstum anaerob: desgl.	kein Wachstum

Da sich bereits im Handel borsäurefreie Dosen-Krabben befinden sollten, haben wir an einem Orte, an welchem früher eine Verurteilung wegen des Vertriebes von borsäurehaltigen Krabben erfolgt war, privatim 6 Stück verschiedene Marken von Krabben in Dosen einkaufen lassen. Fünf von diesen erwiesen sich als mit Borsäure haltbar gemachte Nordseekrabben. Die sechste Dose enthielt große amerikanische Krabben (Barataria Schrimp) (Analyse Nr. 8 in vorstehender Tabelle) und war frei von Borsäure; andere chemische Konservierungsmittel außer Kochsalz konnten darin ebenfalls nicht nachgewiesen werden. Borsäurefreie Nordseekrabben — außer den selbst angefertigten — haben wir bisher noch nicht in Händen gehabt.

Versuche mit benzoesaurem Natrium.

Das benzoesaure Natrium ist nicht als ein erwünschtes Konservierungsmittel anzusehen. Dessenungeachtet haben wir Versuche angestellt, um die antibakterielle Wirkung dieses Salzes, das in dieser oder jener Form den Krabbenfabrikanten vielfach als Ersatz der Borsäure empfohlen worden ist, kennen zu lernen.

Größe der Dosen	Zusatz von benzoesaurem Natrium	Erhitzung im Wasserkessel	Befund
½ Pfd.-Dosen	1 %	20 Minuten	Nach 11 Tagen bombiert
		30 „	„ 12 und 16 Tagen bombiert
	2 „	20 „	„ 18 Tagen bombiert
		30 „	„ 17 Tagen bombiert
	3 „	30 „	„ 3 Wochen bombiert

Bei Zusatz bis zu 3% — es ist dies eine Menge, die schon den Geschmack der Krabben ungünstig beeinflußt — und bei einer Erhitzungsdauer von 30 Minuten im Wasserkessel wird den Krabben eine vollkommen ungenügende Haltbarkeit verliehen. Sämtliche Büchsen waren in widerlich stinkende Fäulnis übergegangen.

Versuche mit Kochsalz allein und mit Beigabe von Zucker und Kaliumnitrat.

Einen Vergleich der Wirkung des reinen Kochsalzes für sich allein und im Gemisch mit Zucker und Salpeter veranschaulicht der nachfolgende Konservierungsversuch. Als Dosengröße ist dabei die ½ Pfund-Packung gewählt worden.

Art des Zusatzes	Erhitzung		Befund
	Im Wasserkessel	Im Autoklaven auf 1 Atm.	
2,5% Kochsalz	20 Minuten	—	Nach 10 Tagen bombiert
	40 „	—	nach 13 Tagen bombiert
	60 „	—	nach 2½ Monaten bombiert
	—	30 Minuten	nach 7 bezw. 11 Tagen bombiert
5,0% Kochsalz	20 „	—	nach 10 Monaten äußerlich unverändert, geöffnet: verdorben
	40 „	—	nach 10 Monaten geöffnet: verdorben
	60 „	—	nach 10 Monaten äußere Beschaffenheit der Krabben befriedigend, aber nicht keimfrei
	—	30 Minuten	nach 2½ bezw. 10 Monaten geöffnet: unbrauchbar
4,5% Kochsalz und 0,5% Salpeter	20 „	—	nach 11 Tagen bombiert
	40 „	—	nach 13 Tagen bombiert
	60 „	—	nach 10 Monaten äußerlich unverändert, geöffnet: verdorben
	—	30 Minuten	zwei Büchsen nach 20 Tagen bombiert
5,0% Kochsalz und 5,0% Zucker	20 „	—	nach 7—10 Tagen bombiert
	40 „	—	
	60 „	—	
	—	30 Minuten	
3,50% Kochsalz, 1,25% Zucker und 0,25% Salpeter	20 „	—	nach 7—8 Tagen bombiert
	40 „	—	
	60 „	—	
	—	30 Minuten	

Die Büchsen sind — soweit sie nicht früher beseitigt wurden — 17 Tage bei 37° bebrütet und sodann bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Die mit Kochsalz allein versetzten Krabben haben sich noch am besten gehalten. Durch die Beigabe des an sich unbedenklichen Zuckers wurde das Verderben ganz gewaltig beschleunigt. Auch bei Beimengungen von Salpeter war eine ungünstige Beeinflussung der Haltbarkeit nicht zu verkennen.

Wir fügen an dieser Stelle einige Analysen von Gasen bei, die sich beim Bebrüten der nicht keimfreien Krabbendosen angesammelt und mehr oder weniger starke Bombagen verursacht hatten. Dort, wo größere Beigaben von Zucker oder von Zucker und Salpeter erfolgt waren, wurde Schwefelwasserstoff in meßbaren Mengen nicht gefunden.

Gasanalysen von bombierten Krabbendosen.

Art des Zusatzes	Art der Erhitzung		Zustand der Büchse	Gemessene Gasmenge	Bestandteile des angesammelten Gases				
	Temperatur	Dauer			Wasserstoff %	Stickstoff %	Sauerstoff %	Kohlensäure %	Schwefelwasserstoff %
Ohne Zusatz	100°	20′	Stark bombiert	250 ccm	0	27,0	0	60,0	13,0
2,5 % Kochsalz	1 Atm.	30′	desgl.	246 „	0	35,0	0	61,0	4,0
5,0 % Kochsalz	100°	20′	nur etwas bombiert	90 „	0	54,3	2,5	40,4	2,8
2,0 % Kochsalz, 1,0 % benzoesaures Natrium	100°	20′	desgl.	81,5 „	0	58,9	2,5	33,1	5,5
5 % Kochsalz, 5 % Zucker	100°	20′	stark bombiert	212 „	0	42,0	0	58,0	0
3,50 % Kochsalz, 1,25 % Zucker, 0,25 % Salpeter	100°	40′	desgl.	185 „	0	41,0	0	59,0	0
0,35 % Borsäure	100°	20′	desgl.	220 „	1,8	36,4	0	58,0	3,8
	100°	20′	desgl.	210 „	0,8	27,9	0	67,2	4,1

Versuche mit Kochsalz.

Die Wirkung des Kochsalzes bei der Konservierung von Fleisch, Fischen und dergl.[1]) in der Kälte besteht in einer mit der Konzentration steigenden Hemmung der Bakterienvermehrung; eine direkte Abtötung erfolgt nur sehr schwierig. Bei

[1]) Vergl. M. Gruber, K. B. Lehmann und Th. Paul: Der Stand der Verwendung von Konservierungsmitteln für Nahrungs- und Genußmittel. (Schlußsätze vom XIV. Internationalen Kongresse für Hygiene und Demographie Berlin 1907.)

5% Kochsalz bleibt die Vermehrung der obligaten Anaeroben aus, 10% hemmen die meisten Stäbchen, sogar 15% sind ohne Einfluß auf einzelne Kokken und Hefe und erst bei 20—25% tritt vollständige Hemmung des Lebens der Mikroorganismen ein. Erhitzt man das mit Kochsalz versetzte Nahrungsmittel, so läßt sich eine bakterienhemmende und tötende Wirkung schon bei niederen Zusätzen erzielen.

Bei unsern Versuchen ist Kochsalz in feinkörnigem und möglichst trockenem Zustande verwendet und erst kurz vor dem Beschicken der Dosen durch Aufstreuen mit dem Krabbenfleische vermengt worden. Läßt man das gesalzene Krabbenfleisch in der Mischwanne etwas länger stehen, so fließt das Salz, im Wasser des Fleisches gelöst, als Lake ab und eine gleichmäßige Verteilung des Konservierungsmittels in den einzelnen Dosen wird erschwert. Es ist nicht möglich und auch nicht erforderlich, den Zusatz so zu gestalten, daß die fertige Ware gleichmäßig auf $^1/_{10}$ bezw. $^1/_2$% eingestellt ist. Schon die Aufnahme des Kochsalzes bei der ersten Abkochung auf dem Fahrzeuge kann nicht genau kontrolliert werden. Bei der Analyse der konservierten Büchsenkrabben wird man immer weniger Kochsalz finden als zugesetzt ist, weil dasselbe sich auflöst und zum Teil als Lacke abfließt, die vom eingelegten Pergamentpapier aufgesogen wird und bei stärkerer Bildung sich am Boden der Dose ansammelt. Die Menge der Lake ist abhängig von der Größe des Kochsalzzusatzes und von der Höhe und Dauer der Erhitzung.

Borsäurehaltige Krabben schmecken recht milde; sie können aber im Alter direkt einen faden Geschmack annehmen. Es ist Sitte, daß manche Krabbenesser die beim Tisch frisch entschälten und auch die Borsäure enthaltenden Dosenkrabben vor dem Genuß mit Kochsalz bestreuen, selbst die Verwendung von Pfeffer kommt vor. Gesalzene Krabben besitzen einen mehr herzhaften Geschmack, der bis 5% als angenehm empfunden wird. Krabben mit 10% Kochsalz schmecken zu salzig und können als Belag des Butterbrotes in größeren Mengen von allen Personen nicht vertragen werden. Um den Kochsalzgeschmack der etwa zu salzigen Krabben zu mildern, genügt es, sie kurze Zeit mit Wasser in Berührung zu bringen. Welche Kochsalzmengen andere Fischkonserven aufweisen, zeigen nachfolgende in unserem Institut in den letzten Jahren ausgeführten Analysen:

Art der Konserve	Kochsalzgehalt	Art der Konserve	Kochsalzgehalt
Hummer in Dosen . .	1,19—2,60%	Gabelbissen	10,68—12,89%
Aal, geräuchert . . .	2,40%	Sardinen in Salz . . .	13,57%
Norwegische Krabben .	6,27 „	Salzheringe	13,81 „
Matjes-Heringe . . .	8,13 „	Krebsschwänze . . .	10,25—21,36 „
Anchovis	7,84—14,32%	Sardellen	22,05—23,75 „
Appetitsild	9,54—16,10 „		

Im Vergleich mit anderen Fischkonserven kann ein Salzen der Krabben bis zu 5% nicht als unerwünscht hoch angesehen werden. Krabbenkonservierungsversuche sind mit Kochsalzzusatz von 0—10% ausgeführt. Alle diese Versuche im einzelnen aufzuzählen, ist zwecklos. Am praktischsten hat sich bald eine Beigabe von 5% erwiesen. Auch über die anzuwendende Art der Erhitzung liegen große Versuchsreihen vor. Aus früher schon dargelegten Gründen ist auch bei den Kochsalz-Krabben das jetzt übliche Erhitzen im Wasserkessel vorzuziehen. Im Autoklaven

sind die Dosen bei kurzem Erhitzen weniger leicht haltbar zu bekommen und beim längeren und höheren Erwärmen treten zu starke Lakeabsonderungen und Verfärbungen auf. Im gewöhnlichen Wasserkessel bekommt man bei 30 und 60 Minuten langem Erhitzen eine Ware, die viele Monate in Aussehen, Geruch und Geschmack brauchbar sein kann und wochenlanges Bebrüten verträgt, ohne zu bombieren oder beim Anstechen Druck wahrnehmen zu lassen. Aber sicher halbar und keimfrei werden die Krabben selbst bei 60 Minuten langem Erhitzen nicht. Die am Leben verbleibenden Mikroorganismen werden zwar — wenn auch nicht in dem Maße wie bei großen Zusätzen von Borsäure — durch die antibakterielle Wirkung des Kochsalzes in der Vermehrung verhindert, aber es kommt doch häufig vor, daß derartig behandelte Krabben im Alter einen fischigen oder an Heringslake erinnernden Geruch und Geschmack annehmen und später sogar in einen ausgesprochen verdorbenen Zustand übergehen.

Versuche mit Kochsalz in Lake.

Einerseits um noch milder schmeckende Ware zu erzielen, dann aber auch um durch schnelleres Durchwärmen bei weniger langem Erhitzen Keimabtötung zu bewirken, haben wir bei einem Teile von allen Kochsalz-Krabbensorten, die nach dem Einfüllen des Fleisches in den Büchsen verbleibende Luft durch Nachfüllen mit Wasser verdrängt und dann möglichst luftfrei verschlossen. Tatsächlich war es auf diesem Wege — wie schon die Tabelle über das Eindringen der Hitze in die gefüllten Dosen (vergl. S. 101) vermuten läßt, möglich, bei weniger intensiver Erhitzung besser haltbare Krabben anzufertigen. Diese Krabben, welche wir kurz als Krabben in Lake bezeichnen wollen, haben verschiedene Schönheitsfehler, die uns davon abgehalten haben, in dieser Richtung weitere Versuche anzustellen. Schon das Abgießen der Lake beim Öffnen ist ein Übelstand. Die Krabben sind außerdem in der Farbe blasser und in Geschmack sowie Konsistenz nicht so angenehm, weil beim Erhitzen und Lagern in der Salzlake ein Auslaugen und erheblicher Verlust an den den Wohlgeschmack bedingenden Extraktivstoffen nicht umgangen werden kann.

Versuche mit Kochsalz und Natriumphosphat.

Krabben mit 5 % Kochsalz und 2 % Natriumphosphat schmecken recht gut, zeigen aber keine wesentlichen Unterschiede gegenüber dem lediglich mit Kochsalz versetzten Fleische.

Versuche mit Kochsalz unter Beigabe von Fruchtsäuren.

Die nicht unerheblich stark alkalische Reaktion des konservierten Krabbenfleisches veranlaßte uns, den Krabben mit dem Kochsalz zusammen kleine Mengen von Fruchtsäuren beizumischen. Wir hofften auch durch diese weitere Beigabe die Abtötung der Mikroorganismen günstiger beeinflussen zu können. Gewählt sind Weinsäure und Citronensäure in Mengen bis zu 1,6 %. Die Fruchtsäuren sind als feines Pulver dem trockenen Kochsalz kurz vor dem Bestreuen zugefügt. Das Fleisch der Krabben nimmt — frisch mit genanntem Zusatz versetzt — selbst schon bei 0,5 % eine stark saure Reaktion und einen nicht gerade angenehmen Geschmack an. Sobald man aber die in Dosen erwärmten und kürzere oder längere Zeit gelagerten Krabben untersucht, ist die Fruchtsäure abgestumpft. Krabben mit 0,5 %, zuweilen

sogar solche mit 1,0 % Säure können dann vollständig neutral reagieren. Unterschiede im Grade des Säureverbrauches haben wir zwischen dem Fleische der Sommer- und dem der Spätherbstkrabben beobachten können. Bei den ersteren war der Säureverbrauch ein größerer. Ob dabei die leichtere Zersetzbarkeit des Fleisches im Sommer oder sonstige Umstände eine Rolle gespielt haben, muß vorläufig dahingestellt bleiben. Bei Herbstkrabben waren Säuremengen von 1,0 und 1,6 % zu hoch. Krabben mit Fruchtsäuren scheinen sich besser sterilisieren zu lassen; sie sind zwar in der Farbe etwas blasser, haben aber einen angenehmen Geschmack und etwas festere Konsistenz. Zuweilen macht sich bei manchen stärker Weinsäure enthaltenden Krabben, wenn man dieselben langsam im Munde zerkaut, ein nicht direkt unangenehmes aber etwas sandiges Gefühl bemerkbar. Vielleicht handelt es sich dabei um die Bildung von schwerer im Wasser löslichen sauren weinsauren Salzen. Der Zusatz von kleinen Mengen Weinsäure — 0,25 bis 0,5 % — hat sich bei den wiederholten Versuchen gut bewährt. Notwendig ist es aber, das Weinsäurepulver mit dem Kochsalz gut zu vermischen und Anhäufungen oder einen Überschuß zu vermeiden, weil sonst die Verzinnung und etwa im Innern der Büchse vorhandenes Lot leicht angegriffen werden kann.

Vakuumkonserven.

Schon früher gelegentlich der Untersuchung von Büchsenfleisch (Cornedbeef) haben wir uns mit der Sterilisation von Konservendosen befaßt, die vor dem Sterilisieren im luftleer gemachten Zustande verschlossen worden sind. Für diese Fabrikationsart sind nicht unbedeutende maschinelle Anlagen (Luftpumpen, Evakuationsraum, elektrische Lötvorrichtungen u. s. w.) erforderlich. Die Absicht, auf diese Weise Krabben einzufüllen, konnten wir erst zu Beginn der Fangzeit 1908 verwirklichen. Borsäure- und keimfreie amerikanische Krabben, die nach der Art der Büchsen zu schließen, vielleicht auf diesem oder ähnlichem Wege angefertigt sind, haben wir bereits in Händen gehabt. Die im Vakuum verschlossenen Krabbendosen schwimmen beim Sterilisieren im offenen Wasserkessel an der Oberfläche und müssen durch Auflegen von schweren Körpern zum Untersinken gebracht werden. Undichte Vakuumbüchsen saugen beim Abkühlen nach dem Erhitzen das Kühlwasser begierig auf. Unsere Vakuumversuche, die in einer hiesigen Fabrik mit dem Fleische der Nordsee- und der norwegischen Krabben ausgeführt sind, haben — bis jetzt — gegenüber der gewöhnlichen Arbeitsweise keinen Vorteil erkennen lassen. Die Prüfungen der angefertigten Vakuumkonserven werden fortgesetzt.

Versuche mit fraktionierter Sterilisation.

Erwünscht und anzustreben ist es, Krabbenkonserven keimfrei (steril in rein bakteriologischem Sinne) zu erhalten. Für den Konsum, besonders wenn die Konserven nicht allzu lange lagern müssen, brauchen nicht unbedingt alle widerstandsfähigen Keime vernichtet zu sein. Etwa am Leben gebliebene Keime müssen aber derartig abgeschwächt sein, daß sie in der Konserve nicht mehr zur Vermehrung gelangen (steril im praktischen Sinne). Nicht steril im wissenschaftlichen, wohl aber im praktischen Sinne ist vielfach die bekannte gezuckerte kondensierte Dosenmilch.

Wir haben schon darauf hingewiesen, daß es nicht immer möglich gewesen ist, bei Zusatz von 5 % Kochsalz — bei gleichzeitigem Zusatz von Weinsäure liegen die Verhältnisse ähnlich — selbst bei 60 Minuten langem Erhitzen im Wasserkessel voll-

ständig keimfreie Ware zu bekommen. Deshalb sind wir dazu übergegangen zu versuchen, durch fraktioniertes Erhitzen das Ziel zu erreichen. Aufgemuntert sind wir hierzu dadurch, daß es uns gelang, frisch bombierte Krabbendosen durch ein einmaliges weiteres Erhitzen auf 100^0 keimfrei zu machen. Sterile Krabben erhält man, wenn die im Wasserkessel erhitzten Dosen nach dem Lagern bei einer für das Auskeimen von Sporen günstigen Temperatur am darauffolgenden Tage noch einmal in gleicher Weise 60 oder 30 Minuten erwärmt werden. Ganz ohne Einfluß auf die Farbe, Konsistenz, Geruch und Geschmack der Krabben geht die zweite Erhitzung nicht vor sich. Diese Darstellungsweise ist der einzige brauchbare Weg, sterile Ware zu gewinnen, ohne das Krabbenfleisch einer zu weitgehenden Veränderung zu unterwerfen.

Im Laufe unserer Versuche haben wir häufig Kostproben von bis zu 5 und 10 Monate alten Krabbenkonserven ausgeführt und dazu wiederholt außerhalb des Institutes stehende Damen und Herren hinzugezogen. Es war dabei nicht zu verkennen, daß die Farbe der nicht zu alten Krabben mit Borsäurezusatz meist eine angenehmere, mehr orangerötliche war, dagegen wurden in bezug auf Geschmack bei vergleichenden Prüfungen mit etwa gleichalteriger Handelsware unsere Krabben fast durchweg vorgezogen und zwar selbst von Krabbenfabrikanten, denen die verschiedenen Arten ohne vorherige nähere Kenntlichmachung zur Beurteilung vorgelegt waren.

Auf Grund der wiederholten Prüfung sind wir zur Überzeugung gelangt, daß die vorstehend näher erläuterte Arbeitsweise den Krabbenkonservenfabrikanten mitgeteilt werden kann. Maschinelle Änderungen der jetzigen Anlagen sind voraussichtlich nicht unbedingt vorzunehmen. Es wird sich empfehlen, anfangs nur kleine Vorräte auf diesem Wege anzufertigen, damit die Fabrikanten Gelegenheit finden, mit dem neuen Verfahren sich erst vertraut zu machen. Wir sind auch der Überzeugung, daß mancher Konservenfabrikant, der über Erfahrung und Fachkenntnisse verfügt, diese oder jene brauchbare Abänderung oder Verbesserung finden wird. **Unbedingt erforderlich für die Arbeitsweise ohne Borsäure ist ein schnelles und sauberes Arbeiten**, das bei der Anwendung von Borsäure nicht immer so streng beobachtet zu werden brauchte. Wer diese Forderung nicht erfüllen kann, wird keine haltbare borsäurefreie Ware liefern können.

Ich will keine Erörterungen darüber anstellen, ob und in welchem Umfange die Krabbenkonservenfabrikanten sich bisher bemüht haben, für die so bequem ausführbare Arbeitsweise mit Borsäure einen Ersatz zu finden, doch muß ich bestätigen, daß die ganze Krabbenindustrie (Fischer, Fabrikanten und Händler) sich zurzeit in einer recht unsicheren Lage befindet. Wenn die ausgeführten Untersuchungen mit dazu beitragen sollten, vorwärts zu kommen auf dem Wege, einen Ersatz für die borsäurehaltigen Krabbenkonserven zu schaffen, so würde der Zweck des mir erteilten amtlichen Auftrages erfüllt sein.

Es ist für mich eine angenehme Pflicht, den Herren Dr. L. Schwarz sowie Dr. O. Kammann und Dr. W. Stüber, welche die Güte hatten, bei der Ausführung der bakteriologischen und chemischen Untersuchungen mitzuwirken, meinen Dank zum Ausdruck zu bringen.

Anhang.

Die zoologischen Merkmale der Krabben.

Von

Dr. O. Steinhaus-Hamburg.

I. Pandaliden.

Stirnschnabel (Rostrum) sehr lang, mit Zähnchen am oberen und unteren Rande, gegen die Spitze aufwärts gekrümmt und bedeutend länger als die Schuppe der äußeren Fühler. Die Beinpaare des Kopfbruststückes (Cephalothorax) sind sämtlich dünn: Das 1. Beinpaar einfach, ohne Schere; das 2. Beinpaar fadenförmig, mit kleiner Schere, das Glied vor der Schere (Carpopodit) gegliedert; das 3.—5. Beinpaar einfach, ohne Scheren am Ende.

Pandalus borealis Kr.: Stirnschnabel mit 13—17 Zähnchen am oberen Rande und 5—8 Zähnchen am unteren Rande; 2 kleine Rückenstacheln am 3. Hinterleibsring, 1 kleiner Stachel am hinteren Rande des 4. Hinterleibsringes.

Verbreitung: Circumpolar. Norwegen (Bergen, Christianiafjord, Hardangerfjord, Lofoten, Finmarken); Schweden (Bohuslän); Dänemark; Barents-See; Franz-Joseph-Land; Spitzbergen; Grönland; Nordostküste von Nordamerika von Nova Scotia bis zur Massachusetts-Bay; Berings-Meer; Ochotskisches Meer.

Pandalus annulicornis Leach: Stirnschnabel mit 10 (seltener 9—11) Zähnchen am oberen Rande und in der Regel 5 Zähnchen am unteren Rande. Keine Stacheln am 3. und 4. Hinterleibsring.

Verbreitung: Circumpolar. Norwegen (Arendal und nördlich bis Vadsö); Schweden (Bohuslän); Dänemark (Skagen); Großer und Kleiner Belt; Deutsche Bucht; Helgoland; Westliche Ostsee (Kieler Bucht [Bülk], Eckernförder Bucht); England; Island; Grönland; Nordostküste Amerikas von Labrador und dem St. Lorenz-Golf südlich bis Rhode Island; Berings-Meer; Ochotskisches Meer.

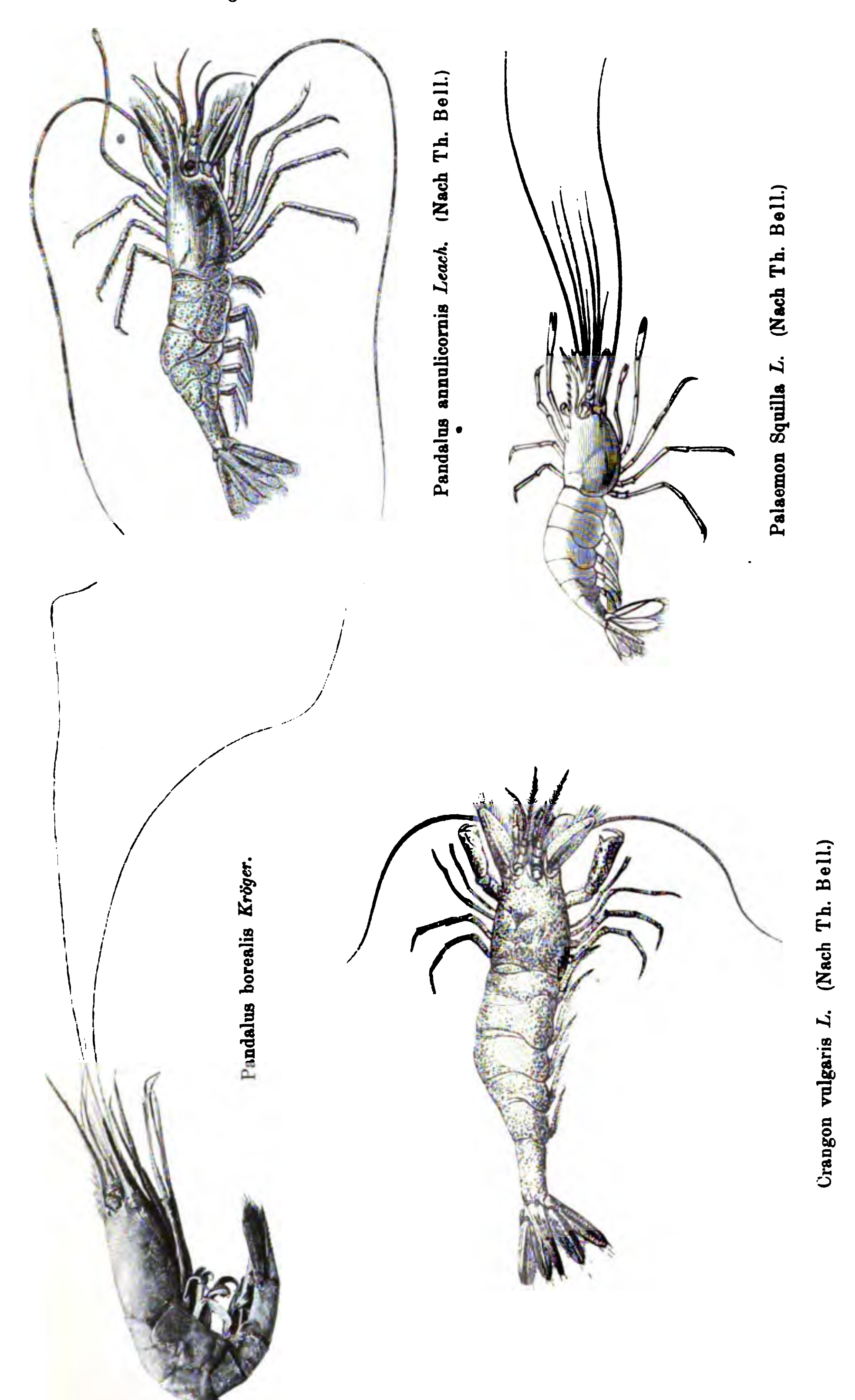
II. Palaemon squilla L. (= P. rectirostris Zadd.) Ostseekrabbe.

Stirnschnabel entwickelt, aber nur so lang oder wenig länger als die Schuppe der äußeren Fühler, fast gerade, an der Spitze kaum aufgebogen, am oberen Rande mit 8—9, am unteren mit 3 (seltener mit 4) Zähnchen. Die beiden ersten Beinpaare des Kopfbruststückes mit Scheren versehen, welche beim 2. Paar stärker entwickelt sind, das Glied vor der Schere (Carpopodit) des 2. Paares ungegliedert. Das 3.—5. Beinpaar einfach, ohne Scheren am Ende.

Verbreitung: Norwegen (Christiansund, Christianiafjord, Arendal); Schweden (Bohuslän); Kattegat; Westliche und mittlere Ostsee (Kiel, Neustädter Bucht, Travemünder Bucht, Wismar, Hiddensö, Greifswalder Bodden, Saßnitz); Küste von West- und Ostpreußen; Cuxhaven; Belgien; Küsten von Frankreich; Shetland bis Dover; Canaren; Adria; Mittelmeer; Schwarzes Meer.

III. Crangon vulgaris Fabr.: Nordseekrabbe.

Stirnschnabel sehr kurz, nur eine kleine Spitze bildend. Das erste Beinpaar kräftig entwickelt, mit unvollkommener Schere. 2. Beinpaar viel weniger kräftig gebaut, mit sehr kleiner Endschere. Das 3.—5. Beinpaar einfach, ohne Scheren am



Pandalus annulicornis *Leach.* (Nach Th. Bell.)

Palaemon Squilla *L.* (Nach Th. Bell.)

Pandalus borealis *Kröger.*

Crangon vulgaris *L.* (Nach Th. Bell.)

Verlag von Julius Springer in Berlin.

Ende, die 2 letzten aber dicker wie das 3. Paar. Farbe: grünlichgrau mit braunen Punkten.

Verbreitung: Küsten des nördlichen atlantischen und pacifischen Ozeans; Norwegen (Nordwärts bis Finmarken); Schweden; Dänemark; Nordsee (Ostfriesische Wattküste); Westliche und mittlere Ostsee (Kiel, Bülk, Travemünde, Warnemünde, Rügen, Bornholm, Danziger Bucht, Pillau, Gotland); Belgien; England, Schottland und Irland; Frankreich (Havre, La Rochelle, Golf de Gascogne); Mittelmeer; Adria; Island; Nordostküste Amerikas südlich bis Virginien; Californien und Oregon; Japan.

Hieran schließt sich der Vortrag:

Die Lebensmittelgesetzgebung in den Vereinigten Staaten von Nordamerika.

Von

Prof. Dr. C. A. Neufeld in München.

M. H. Das deutsche Gesetz vom 14. Mai 1879, betr. den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen, bezieht sich im allgemeinen auf den Verkehr mit solchen Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen, die verfälscht, nachgemacht oder gesundheitsschädlich sind. Von einer Definition dieser Begriffe und von einer Spezialisierung ihrer Anwendung auf den einzelnen Fall ist in dem Gesetze abgesehen worden, und zwar, wie aus den Reichstagsverhandlungen bei seiner Beratung hervorgeht, mit Absicht.

Aus den gleichen Motiven wurde die Aufstellung von gesetzlichen Begriffsbestimmungen, von Legaldefinitionen für die einzelnen Nahrungs- und Genußmittel abgelehnt, „weil das nicht Sache der Gesetzgebung oder Verordnung sei, vielmehr im einzelnen Falle nach den Grundsätzen der Wissenschaft festzustellen sein werde, ob der vorliegende Gegenstand als Bier, als Wein u. s. w. zu erachten sei oder nicht“.

Ich will nun an dieser Stelle nicht die Zweckmäßigkeit solcher Legaldefinitionen erörtern, möchte aber nur darauf hinweisen, wie schwierig es für den Sachverständigen in vielen Fällen ist, mit seiner Ansicht bei der Beurteilung von Lebensmitteln durchzudringen. Wer längere Zeit in der Praxis der Nahrungsmittelkontrolle steht, der hat an sich selbst schon erfahren, wie schwer es oft ist, die Gerichte davon zu überzeugen, daß gewisse Manipulationen einer weitherzigen Industrie nur den Zweck haben, das Publikum in irgendeiner Weise zu täuschen. Wird doch gar häufig aus einer in unlauterer Absicht vorgenommenen Handlung ein „Handelsgebrauch“ konstruiert, werden doch vielfach, um den juristischen Begriff der „Täuschung“ auszuschließen, Deklarationen angebracht, die in ihrer unklaren Fassung oder versteckten Art der Anbringung nicht den Zweck haben, das Publikum über die Beschaffenheit der Ware aufzuklären, sondern nur den Fabrikanten oder Händler vor Gericht zu decken. Dabei finden sich leider einige Chemiker, welche die Berechtigung einer jeden, auch noch so fragwürdigen Manipulation an Lebensmitteln vor Gericht haarscharf wissenschaftlich zu begründen suchen. Daß infolgedessen die verschiedenen Gerichte in manchen Fällen in einer und derselben Sache zu ganz verschiedenen Entscheidungen

gelangen und dadurch in der Beurteilung der Nahrungs- und Genußmittel eine große Rechtsunsicherheit eingerissen ist, ist eine Tatsache, die von allen Sachverständigen ebenso beklagt wird, wie von den reellen Vertretern des Handels und der Industrie.

Wie nun diese Mißstände behoben, wie vor allem derartige Unsicherheiten vermieden werden können, dazu zeigt die neue Lebensmittelgesetzgebung der Vereinigten Staaten von Nordamerika einen ganz neuen Weg, und ich will versuchen, Ihnen diese in großen Zügen zu schildern.

Am 21. November 1903 hat der Landwirtschaftsminister Definitionen und Bestimmungen für die Reinheit der Nahrungs- und Genußmittel[1]) erlassen, die als amtliche Normen für die Vereinigten Staaten (United States Standards) zu gelten haben.

Unter dem 6. August 1904 erließ das Landwirtschaftsministerium — Departement of Agriculture — Vorschriften für die Importeure von Lebensmitteln[2]), welche im allgemeinen die für die Beurteilung der Beschaffenheit von Nahrungsmitteln, die unbeanstandet eingeführt werden dürfen, maßgebenden Gesichtspunkte enthalten.

Später folgten hierauf die amtlichen Bestimmungen über die Etikettierung importierter Nahrungsmittel (U. S. Dpt. of Agriculture, Bureau of Chemistry, Food Inspection Decision 26)[3]), die zugleich eine Anweisung für eine einwandfreie Deklaration bilden.

Am 30. Juni 1906 nahm die gesetzgebende Körperschaft der Vereinigten Staaten, der den Senat und das Haus der Abgeordneten vereinigende Kongreß zu Washington, das Gesetz über den Verkehr mit Lebensmitteln und Drogen, The Food and Drugs Act, an. In § 3 dieses Gesetzes wurde vorgesehen, daß der Finanzminister (Secretary of the Treasury), der Landwirtschaftsminister (Secretary of Agriculture) und der Minister für Handel und Gewerbe (Secretary of Commerce and Labor) einheitliche Normen und Bestimmungen für die Ausführung dieses Gesetzes aufstellen sollten.

Diese von den genannten drei Ministern aufgestellten Ausführungsbestimmungen gelangten unter dem Titel „Rules and Regulations for the enforcement of the Food and Drugs Act“ am 16. Oktober 1906 zur Veröffentlichung. Sie enthalten eine Reihe von Einzelheiten und Anordnungen für die praktische Handhabung der auf das genannte Gesetz begründeten Nahrungsmittelkontrolle, welche diese außerordentlich vereinfachen und zugleich den Händlern und Fabrikanten bestimmte, klare Direktiven für die Beschaffenheit und Bezeichnung der von ihnen in den Verkehr gebrachten Lebensmittel und Drogen geben. Selbstverständlich haben diese Vollzugsvorschriften gesetzlich bindende Kraft.

Doch hiermit ist die Lebensmittelgesetzgebung noch nicht abgeschlossen. No. 40 der Ausführungsbestimmungen sieht nämlich vor, „daß diese Bestimmungen jederzeit ohne vorherige Anzeige mit Zustimmung der drei beteiligten Minister geändert oder ergänzt werden können“. Solche Ergänzungen oder Abänderungen erscheinen in den von Zeit zu Zeit vom Landwirtschaftsministerium veröffentlichten Entscheidungen, den Food Inspection Decisions (F. I. D.) und gelten, wenn sie von den genannten drei Ministern genehmigt und unterzeichnet sind, als Teil der Vollzugsvorschriften, haben dann also gleichfalls gesetzliche Eigenschaft.

---

[1]) Diese Zeitschrift 1906, 11, 359—362.
[2]) Diese Zeitschrift 1906, 11, 362—365.
[3]) Diese Zeitschrift 1907, 13, 95—96.

Im allgemeinen besitzen jedoch diese Entscheidungen nicht den Charakter von gesetzlichen Bestimmungen; ihr Zweck ist vielmehr, wie die F. I. D. No. 44 ausdrücklich hervorhebt, der, die Ansicht des Ministeriums und dessen Stellung in bezug auf die Auslegung des Gesetzes und seiner Ausführungsbestimmungen bekannt zu geben. Die Veröffentlichung der Entscheidungen geschieht einerseits zur Information der mit der Handhabung des Gesetzes betrauten Beamten, andererseits aber zur Aufklärung der Fabrikanten und Händler. Die Entscheidungen haben daher im allgemeinen einen beratenden, nicht einen gesetzgeberischen Charakter. Es liegt im Interesse der Fabrikanten und Händler, den Standpunkt der Behörden im einzelnen Falle kennen zu lernen und dadurch die Möglichkeit zu gewinnen, strafrechtliche Verfolgungen zu vermeiden. Wenn die Gewerbtreibenden in einer Frage anderer Meinung sind, steht es ihnen selbstredend vollständig frei, auf ihre eigene Verantwortung hin nach Gutdünken zu handeln. Bei der Veröffentlichung dieser Entscheidungen hat das Ministerium die beiden Hauptzwecke des Nahrungsmittelgesetzes im Auge: nämlich zu verhindern, daß Nahrungsmittel verfälscht oder unter falscher Bezeichnung in den Handel gebracht werden.

Wie übrigens in der angeführten Entscheidung noch besonders erwähnt wird, tun seit dem Erscheinen dieser Decisions die Fabrikanten und Händler ihr möglichstes, um ihre Waren den Bestimmungen des Gesetzes und den Entscheidungen des Ministeriums anzupassen. In Zweifelsfällen wenden sich die Gewerbtreibenden mit Anfragen direkt an das Ministerium, dessen Entscheidung dann, wie in F. I. D. 49 bekannt gegeben wird, in jedem Falle zur allgemeinen Kenntnis so bald als möglich veröffentlicht wird. Daß von dieser Einrichtung fleißig Gebrauch gemacht wird, zeigt die große Anzahl der schon erschienenen Food Inspection Decisions. Jedenfalls wird durch diese Entscheidungen von maßgebender Stelle in einer Menge von Fragen eine endgültige Regelung herbeigeführt, die bei uns mit einem oft gewaltigen Aufwand an Arbeit in zahlreichen Gerichtsverhandlungen manchmal vergebens erstrebt wird.

In besonderen Fällen, in denen es sich um die richtige Auslegung einer Gesetzesstelle handelt, wird das Gutachten des Attorney-General, des General-Staatsanwaltes eingefordert und in den Decisions veröffentlicht.

Noch einige Worte über die Organisation der Lebensmittelkontrolle möchte ich hier einfügen. Die Überwachung des Verkehrs mit Nahrungsmitteln u. s. w. liegt dem Landwirtschaftsministerium ob (Department of Agriculture), bei welchem sich zu diesem Zwecke eine eigene Abteilung, The Board of Food and Drug Inspection befindet. Diese Behörde hat alle Fragen zu bearbeiten, die sich bei der Handhabung und Auslegung des Nahrungsmittelgesetzes ergeben. Außerdem besteht bei dem genannten Ministerium noch eine technische Behörde, das Bureau of Chemistry, eine Art chemisches Zentralamt. Dieses hat die Aufgabe, alle im Bereich des Landwirtschaftsministeriums sich ergebenden chemischen Untersuchungen auszuführen. Das Bureau of Chemistry umfaßt eine ganze Reihe von Untersuchungsämtern und Laboratorien für landwirtschaftliche und gewerbliche Zwecke aller Art; über seine Organisation gedenke ich an anderer Stelle ausführlicher zu berichten. Eine eigene Abteilung dieses Zentralamtes ist die für die Untersuchung von Lebensmitteln, die Division of Foods. Zu dieser gehört das Hauptlaboratorium in Washington und 16 Laboratorien in den verschiedenen Staaten. Außerdem verfügt es über 35 Inspektoren, denen die Besichtigung der Herstellungsstätten von Lebensmitteln und die Entnahme von Untersuchungsproben obliegt; sie alle unter-

stehen einem Oberinspektor, der dem Vorsteher (Chief) des Bureaus direkt zu berichten hat. Der große Vorzug dieser Zentralisation liegt klar auf der Hand: Sie gewährleistet eine durchaus einheitliche Behandlung aller sich ergebenden chemisch-technischen Fragen in bezug auf das Nahrungsmittelgesetz, insbesondere eine einheitliche Art der Beurteilung seitens der amtlichen Sachverständigen. —

Ich wende mich jetzt zum Gesetz über den Verkehr mit Lebensmitteln und Drogen selbst, und zwar bespreche ich daraus nur die auf den Verkehr mit Lebensmitteln bezüglichen Stellen nebst den zugehörigen Ausführungsbestimmungen und einigen für deren Erläuterung besonders charakteristischen Entscheidungen der Nahrungsmittelüberwachungsbehörde.

Das Gesetz betreffend die Verhütung der Herstellung, des Verkaufs, der Versendung von verfälschten, falsch bezeichneten, giftigen oder gesundheitsschädlichen Lebensmitteln, Drogen, Arzneimitteln und Getränken und die Regelung des Verkehrs mit solchen, vom 30. Juni 1906, trägt offiziell die Bezeichnung

The Food and Drugs Act, June 30. 1906.

Das Gesetz zerfällt in 13 Paragraphen (Sections). Die ersten beiden Paragraphen enthalten die Strafbestimmungen.

§ 1.

§ 1 verbietet die Herstellung von Lebensmitteln und Drogen, die im Sinne dieses Gesetzes verfälscht oder falsch bezeichnet sind, und bedroht Zuwiderhandlungen für jeden Fall mit einer Geldstrafe bis zu 500 Dollars oder mit Gefängnis bis zu einem Jahr oder mit beiden Strafen, für jeden Wiederholungsfall mit einer Geldstrafe von nicht weniger als 1000 Dollars oder 1 Jahr Gefängnis oder mit beiden.

§ 2.

§ 2 verbietet die Ein- und Ausfuhr von Lebensmitteln und Drogen, die im Sinne dieses Gesetzes verfälscht oder falsch bezeichnet sind, sowohl im innerstaatlichen Verkehr der Vereinigten Staaten, wie auch aus bezw. nach einem fremden Lande. Wer solche Waren aus einem Staate nach einem anderen Staate oder nach einem fremden Lande verschickt, zur Verschickung übergibt oder zu verschicken sich erbietet, ebenso wer solche aus einem Staate oder fremdem Lande empfängt und die so empfangene Ware in unverletzten Original-Packungen, gegen Bezahlung oder sonstwie, an eine andere Person übergibt oder zu übergeben sich erbietet, ferner wer solche verfälschten oder falsch bezeichneten Nahrungsmittel etc. innerhalb der Vereinigten Staaten verkauft oder feilbietet, macht sich eines Vergehens schuldig und soll hierfür mit einer Geldstrafe bis zu 200 Dollars für den ersten Fall und nicht über 300 Dollars für jeden folgenden oder mit Gefängnis nicht über 1 Jahr bestraft werden.

Ausgenommen von dieser Bestimmung sind Waren, welche zur Ausfuhr in ein fremdes Land bestimmt und nach den besonderen Angaben des ausländischen Abnehmers hergestellt oder verpackt worden sind, sofern hierzu kein Stoff verwendet wurde, der gegen die Gesetze des Landes verstößt, nach welchem die betreffende Ware ausgeführt werden soll. Sollte jedoch diese Ware im Inlande zum Gebrauch oder Genuß verkauft oder feilgeboten werden, dann ist diese Ausnahmebestimmung auf sie nicht anwendbar.

Auf diesen Paragraphen beziehen sich zwei der Ausführungsbestimmungen. Regulation 2 definiert den hier gebrauchten Ausdruck „unverletzte Originalpackung" als

die vom Fabrikanten ursprünglich verwendeten Packete, Kartons, Schachteln, Kasten, Fässer, Flaschen, Phiolen oder sonstigen Behälter, die Etiketten tragen oder zur Anbringung von solchen geeignet sind und eine fertige Verpackung von Nahrungsmitteln oder Drogen darstellen. Der Ausdruck umfaßt Verpackungen für den Groß- und Kleinhandel.

Hierzu gibt eine Entscheidung, F. I. D. 86, nähere Erläuterungen: Darnach ist es vor allem erforderlich, daß die „Originalpackung" vom Empfänger in dem ursprünglichen Zustande, wie er sie erhält, weitergegeben wird, d. h. die Verpackung darf weder von ihm geöffnet, noch ihr Inhalt teilweise entfernt und mit anderen Stoffen vermischt werden.

Über die Herstellung von Nahrungsmitteln zur Ausfuhr bestimmt Reg. 31 folgendes: a) Nahrungsmittel, die zur Ausfuhr bestimmt sind, dürfen Zusätze von Stoffen enthalten, die bei Nahrungsmitteln für den innerstaatlichen Verkehr nicht erlaubt sind, sofern der Zusatz solcher Stoffe nicht gegen die Gesetze des Landes verstößt, wohin die Nahrungsmittel exportiert werden sollen, und sofern solche Stoffe in Übereinstimmung mit dem Auftrage des ausländischen Abnehmers oder Agenten zugesetzt wurden. b) Der Exporteur braucht keinen Nachweis darüber beizubringen, daß Waren in Übereinstimmung mit den Gesetzen des fremden Landes, wohin sie verschickt werden sollen, hergestellt oder verpackt wurden; die Verschickung geschieht auf seine eigene Gefahr. c) Zur Ausfuhr bestimmte Nahrungsmittel im Sinne dieser Bestimmung müssen für sich getrennt aufbewahrt werden und mit Etiketten versehen sein, die erkennen lassen, daß die Waren zur Ausfuhr bestimmt sind. d) Falls die Waren nicht ausgeführt werden, dürfen sie zum innerstaatlichen Handel nicht zugelassen werden.

§ 3.

§ 3 sieht die Aufstellung von einheitlichen Normen und Bestimmungen vor für die Ausführung der Vorschriften des Gesetzes, sowie für die Entnahme und Untersuchung von Proben von Nahrungsmitteln und Drogen durch den Finanzminister, den Landwirtschaftsminister und den Minister für Handel und Gewerbe.

§ 4.

§ 4 bestimmt, daß die Untersuchungen der Proben von Lebensmitteln und Drogen in dem Bureau of Chemistry oder unter dessen Leitung und Oberaufsicht ausgeführt werden sollen. Wenn eine solche Untersuchung ergibt, daß eine Probe im Sinne des Gesetzes verfälscht oder falsch bezeichnet ist, so soll auf Veranlassung des Landwirtschaftsministers der Partei, bei welcher diese Probe entnommen wurde, hiervon Kenntnis gegeben werden. Einer jeden so benachrichtigten Partei ist Gelegenheit zu geben, sich zu rechtfertigen. Wenn der Verdacht besteht, daß eine Vorschrift dieses Gesetzes durch die Partei verletzt wurde, dann soll der Landwirtschaftsminister den Tatbestand sofort dem zuständigen Staatsanwalte anzeigen, unter Beilage einer durch den vereidigten Analytiker oder Beamten, der die Untersuchung ausgeführt hat, amtlich beglaubigten Abschrift der Untersuchungsergebnisse. Das durch das Gericht gefällte Urteil soll veröffentlicht werden, wie es die Ausführungsbestimmungen vorschreiben.

Über die Entnahme von Untersuchungsproben finden sich die näheren Anweisungen in Reg. 3, welcher durch F.I.D. 79 eine etwas abgeänderte Fassung gegeben wurde. Darnach dürfen Proben von unverletzten Verpackungen nur durch autorisierte Beamte des Landwirtschaftsministeriums oder durch die vom Landwirtschaftsminister hierzu bevollmächtigten Sanitäts- oder Nahrungsmittelbeamten eines Staates etc. entnommen werden. Die Proben sind im offenen Handelsverkehr zu erstehen; Marken, Warenzeichen, Etiketten oder sonstige Aufschriften auf Packeten, Kartons, Behältern oder Umhüllungen, in denen sich die Ware befindet, sind zu notieren. Der Einsammler (collector) hat ferner die Namen des Verkäufers und des Beamten, der den Kauf vornahm, zu notieren und selbst Vergleichsproben zu kaufen. Eine

aus nicht in Einzelpackungen befindlichen Waren entnommene Probe ist in 3 Teile zu teilen, von welchen jeder mit den identifizierenden Kennzeichen zu versehen ist. Bei Packungen von weniger als 4 Pfund oder weniger als 2 Quart (2,25 Liter) sind, wenn möglich, deren drei zu erstehen, und die auf ihnen befindlichen Aufschriften und Marken wie oben zu notieren. Bei drei Proben ist eine an das Bureau of Chemistry oder an einen vom Landwirtschaftsminister bestimmten Analytiker zu übermitteln; die beiden anderen sind vom Landwirtschaftsminister unter Siegel aufzubewahren, der eine davon, auf Antrag, der Partei, von welcher die Ware gekauft wurde oder welche für letztere garantiert, zur Verfügung stellen soll. Wenn es untunlich ist, drei Proben zu entnehmen oder die Probe zu teilen, ist letztere in erster Linie der Untersuchung zuzuführen; falls eine zweite Probe vorhanden ist, kann der Minister diese nach seinem Gutdünken den interessierten Parteien zustellen. Alle Proben sind vom Einsammler mit einem eigens hierzu bestimmten Siegel zu siegeln.

Nach Reg. 4 sind bei der Untersuchung der Proben, vorbehaltlich besonderer Bestimmungen des Landwirtschaftsministers, die von der Vereinigung amtlicher Agrikulturchemiker (Association of Official Agricultural Chemists) und die in der U. S. Pharmacopoe vorgeschriebenen Methoden anzuwenden.

Über die Vornahme der Nahrungsmittelkontrolle durch die Inspektoren des Bureau of Chemistry gibt die F.I.D. 69 nähere Anweisungen. Darnach haben diese die Betriebe zu besichtigen, in denen Nahrungsmittel und Drogen hergestellt, gelagert oder verkauft werden. Sie erstatten einen Bericht über den Zustand der Fabrikation an das genannte Bureau und entnehmen Proben, wenn dies geboten ist; für letztere wird der übliche Preis bezahlt. Wenn durch den Bericht des Inspektors oder durch die Untersuchung der Probe eine Verletzung des Gesetzes aufgedeckt wird, so soll nicht eingeschritten werden, bevor der Händler oder Fabrikant benachrichtigt worden und ihm ein Verhör vor dem Board of Food and Drug Inspection (der Aufsichtsbehörde für den Verkehr mit Nahrungsmitteln etc.) bewilligt worden ist, dem ein Verhör vor dem Vorstand des zuständigen Untersuchungslaboratoriums vorauszugehen hat. Wenn das Ergebnis der Besichtigung und Untersuchung keine Verletzung des Gesetzes ergeben hat, oder wenn sich Unregelmäßigkeiten bei der Entnahme der Probe oder in anderer Beziehung herausstellen, ist der Händler zu benachrichtigen, daß in bezug auf die betreffende Probe keine weiteren Schritte unternommen werden. Über das Ergebnis einer Besichtigung oder einer Untersuchung wird weder seitens des Inspektors noch des Bureaus Aufschluß erteilt; der Händler oder Fabrikant wird nur in dem oben erwähnten Sinne benachrichtigt, daß eine Gesetzesverletzung vorliegt. Zum Schluß schreibt die angeführte F.I.D. noch ein Formular für die Legitimationskarten der Inspektoren vor, denen eine Photographie der letzteren beizufügen ist.

Reg. 5 bringt nähere Bestimmungen über das Verhör, welches den Parteien zu bewilligen ist, deren Proben bei der Untersuchung beanstandet wurden. Bei diesem Verhör können die Parteien persönlich erscheinen oder sich durch einen Anwalt vertreten lassen; nach F.I.D. 69 ist es ihnen auch gestattet, eine schriftliche Darstellung des Falles zu ihrer Rechtfertigung vorzulegen. Wird von den Beschuldigten die Richtigkeit der Untersuchungsergebnisse in Zweifel gezogen, so kann der Landwirtschaftsminister eine Wiederholung der Untersuchung oder die Entnahme neuer Proben anordnen. Wird die Untersuchung oder Analyse als richtig befunden, so soll der Minister beim zuständigen Staatsanwalte Anzeige erstatten. Jeder Beamte der Nahrungsmittelkontrolle, der einen hinlänglichen Beweis für eine der in § 5 vorgesehenen Verletzungen des vorliegenden Gesetzes erlangt, hat dies zuerst dem Landwirtschaftsminister zu unterbreiten, welcher dann veranlaßt, daß der Bürge oder die Partei, bei welcher die Probe entnommen wurde, hiervon in Kenntnis gesetzt wird.

Mit dieser Bestimmung ist also den Beamten der Nahrungsmittelkontrolle die Anzeigepflicht auferlegt.

Über die Veröffentlichung des Urteils bestimmt Reg. 6: a) Wenn ein Gerichtsurteil gefällt worden ist, muß der Befund des Analytikers zugleich mit dem Ergebnis der Verhandlung veröffentlicht werden. b) Diese Veröffentlichung hat in Form von Rundschreiben, Mittei-

lungen oder Berichten, je nach der Anordnung des Landwirtschaftsministers, nicht weniger als 30 Tage nach der Bekanntgabe des Urteils zu geschehen. c) Wenn vor dieser Veröffentlichung gegen das Gerichtsurteil Berufung eingelegt wird, so muß in der Veröffentlichung hiervon Kenntnis gegeben werden.

§ 5.

Nach § 5 ist jeder Staatsanwalt, dem der Landwirtschaftsminister über eine Verletzung dieses Gesetzes berichtet, oder dem ein Sanitäts- oder Nahrungsmittelbeamter eines Staates etc. einen hinlänglichen Beweis für eine solche Verletzung bringt, verpflichtet zu veranlassen, daß ohne Verzug bei dem zuständigen Gerichte geeignete Schritte zur Strafverfolgung eingeleitet werden.

§ 6.

. . . .

Die Bezeichnung „Nahrungsmittel“, wie sie hier gebraucht ist, umfaßt alle für Menschen oder Tiere als Nahrung, Getränk, Konfekt oder Gewürz dienenden Gegenstände, einerlei ob sie für sich allein (simple), in Mischung (mixed) oder in Zusammensetzungen (compounds) verwendet werden.

§ 7.

§ 7 gibt Erklärungen darüber, was im Sinne dieses Gesetzes als verfälscht zu gelten hat. Mit den dazu gehörigen Ausführungsbestimmungen ist dieser Paragraph von besonderer Wichtigkeit. Sein erster Teil bezieht sich auf Drogen und soll hier nicht weiter berücksichtigt werden; der auf Konfekt und Nahrungsmittel bezügliche zweite und dritte Teil lauten:

Im Sinne dieses Gesetzes haben als verfälscht zu gelten:

Drogen, ...

Konfekt,

wenn es enthält Terra alba, Bariumverbindungen, Talk, Chromgelb oder andere Mineralsubstanzen, ferner giftige Farben oder Aromastoffe oder andere gesundheitsschädliche oder -gefährliche Bestandteile, sowie irgend welche weinigen oder Malz-Getränke oder Spirituosen, auch in Gemischen, oder narkotische Stoffe.

Nahrungsmittel,

1. wenn ihnen irgend ein Stoff beigemischt oder beigepackt ist, der ihre Qualität oder Stärke herabsetzt, verringert oder schädlich beeinflußt;

2. wenn der Gegenstand ganz oder teilweise durch einen anderen Stoff ersetzt worden ist;

3. wenn dem Gegenstande ein wertvoller Bestandteil ganz oder teilweise entzogen worden ist;

4. wenn sie derart vermischt, gefärbt, gepulvert, überzogen (coated) oder bemalt (stained) worden sind, daß ihre Verdorbenheit oder Minderwertigkeit dadurch verdeckt wird;

5. wenn ihnen ein giftiger oder anderer gesundheitsschädlicher Bestandteil zugesetzt worden ist, welcher ihnen gesundheitsschädliche Eigenschaften verleiht;

Ausnahme: Wenn Nahrungsmittel für die Verschiffung durch ein äußerlich angewandtes Verfahren haltbar gemacht worden sind derart, daß das hierzu angewandte Konservierungsmittel vor dem Gebrauche notwendig entfernt werden muß — sei es mechanisch oder durch Einweichen in Wasser oder sonstwie — und eine An-

weisung zur Entfernung des Konservierungsmittels sich auf der Umhüllung oder Verpackung gedruckt befindet, so soll diese Bestimmung nur auf die genannten Nahrungsmittel anwendbar sein zu der Zeit, wo diese fertig zum Genusse sind.

6. wenn sie ganz oder zum Teil aus einem verunreinigten, in Zersetzung oder Fäulnis befindlichen tierischen oder pflanzlichen Stoffe bestehen, oder aus einem ungenießbaren Teile eines Tieres, ob zubereitet oder nicht; oder wenn sie von einem verendeten oder anders als durch Schlachten gestorbenen Tiere stammen.

Auf diesen wichtigen Paragraphen beziehen sich verschiedene Ausführungsbestimmungen, zu denen wiederum zahlreiche Entscheidungen der Aufsichtsbehörde erschienen sind. Reg. 10 sagt über Konfekt: a) Mineralische Stoffe aller Art, mit Ausnahme der in Reg. 15 aufgezählten, sind für Konfekt ausdrücklich verboten, ob sie giftig sind oder nicht. b) Dem Konfekt dürfen nur unschädliche Farb- und Aromastoffe zugesetzt werden. c) der Ausdruck „narkotische Stoffe" umfaßt alle in § 8 dieses Gesetzes in bezug auf Nahrungsmittel angeführten Drogen von narkotischem Charakter.

Über Stoffe, die Nahrungsmitteln beigemischt oder beigepackt sind heißt es in Reg. 11: Kein Stoff darf einem Nahrungsmittel beigemischt oder beigepakt werden, der dessen Qualität oder Stärke herabsetzt oder verringert. Nicht ausgenommen sind von dieser Bestimmung Stoffe, die bei der Herstellung von Nahrungsmitteln zur Klärung und Raffinierung dienen und im weiteren Verlaufe der Fabrikation wieder entfernt werden.

Auf diese Gesetzesstelle bezieht sich auch F.I.D. 66 über den Zusatz von Zucker zu Büchsenkonserven. Danach ist der Zusatz von Zucker zu einem von Natur nicht süßen Stoffe, der dadurch in einen von Natur scheinbar süßen umgewandelt wird, nur zulässig, wenn er auf den Etiketten einwandfrei gekennzeichnet ist. In anderen Fällen, in denen eine Täuschung ausgeschlossen ist, ist eine solche Kennzeichnung überflüssig. Die hier gebrauchte Bezeichnung Zucker beschränkt sich auf Rohrzucker (Saccharose).

Reg. 12 gibt Erklärungen zu den Ausdrücken „Färben, Pulvern, Überziehen, Bemalen". Es heißt dort: a) Nur unschädliche Farben dürfen bei Nahrungsmitteln angewendet werden. b) Es ist verboten, eine Substanz zu einem Pulver zu zerkleinern, um dadurch ihre minderwertige Beschaffenheit zu verbergen. c) Der Ausdruck „Gepulvert" (powdered) bedeutet hier sowohl die Anbringung eines pulverigen Stoffes auf der Außenseite von Nahrungsmitteln, wie auch die Zerkleinerung einer Substanz zu einem Pulver. d) Der Ausdruck „überzogen" (coated) bedeutet die Anbringung eines Stoffes auf der Außenseite von Nahrungsmitteln. e) Der Ausdruck „bemalt" (stained) umfaßt jede Änderung, die durch Zusatz eines Stoffes zur Außenseite von Nahrungsmitteln bewirkt wird und deren natürliche Farbe verändert.

Hierzu erschien F.I.D. 67, welche erklärt, daß das Überziehen von Reis mit Glykose und Stärke oder anderen Substanzen, eventuell unter Zusatz von Farbstoffen, auf den Etiketten unter Anführung aller zugesetzten Stoffe gekennzeichnet werden muß, z. B. „Überzogen mit Glykose und Stärke". Paraffin ist zu diesem Zweck nach Ansicht des Ministeriums nicht zulässig, während die Anwendung von Talk unter den in Reg. 14 vorgeschriebenen Bedingungen statthaft ist.

Ebenso müssen nach F.I.D. 80 bei glasiertem Kaffee auf den Etiketten alle zur Glasierung benutzen, dem Kaffee wesensfremden Stoffe mit Namen angegeben sein; desgleichen alle Farbstoffe oder sonstigen zur Änderung der Farbe des Kaffees verwendeten Substanzen.

Nach Reg. 13 fallen Nahrungsmittel, die von Natur einen giftigen oder schädlichen Bestandteil enthalten, nicht unter die Bestimmungen des vorliegenden Gesetzes, außer wenn die Gegenwart eines solchen Bestandteils auf Unreinlichkeit, Fäulnis oder Zersetzung zurückzuführen ist.

Über die äußere Anwendung von Konservierungsmitteln bestimmt Reg. 14. folgendes: a) Giftige oder gesundheitsschädliche Konservierungsmittel dürfen nur äußerlich angewandt werden; sie und die Nahrungsmittel müssen von einer solchen Beschaffenheit sein daß von dem Konservierungsmittel in das Innere oder in einen Teil des Inneren des Nahrungs-

mittels nichts eindringen kann. b) Sobald diese Nahrungsmittel fertig für den Genuß sind und dann ein Teil des zugesetzten Konservierungsmittels in sie eingedrungen ist, so soll die Ausnahmebestimmung des § 7 Ziffer 5 nicht platzgreifen; in solchem Falle unterliegen derartige Nahrungsmittel den allgemeinen Bestimmungen für Nahrungsmittel. c) Die angewandten Konservierungsmittel müssen von einer solchen Beschaffenheit sein, daß bis zu ihrer Entfernung die Nahrungmittel ungenießbar sind.

Von besonderer Bedeutung sind die in Reg. 15 niedergelegten Bestimmungen über die Zuträglichkeit von Farben und Konservierungsmitteln: a) In bezug auf die Zuträglichkeit von Farbstoffen, Konservierungsmitteln und anderen Stoffen, welche Nahrungsmitteln zugesetzt werden, soll der Landwirtschaftsminister auf Grund des Agricultural Appropriation Act, Public 382, vom 30. Juni 1906, mittels chemischer oder anderer Untersuchung die Namen derjenigen Stoffe feststellen, welche für Nahrungsmittel zugelassen oder verboten sind; die so gewonnenen Befunde sollen mit Zustimmung des Finanzministers und des Ministers für Handel und Gewerbe ein Teil dieser Bestimmungen werden (d. h. gesetzliche Wirkung erlangen). b) Der Landwirtschaftsminister soll von Zeit zu Zeit die Grundsätze feststellen, welche für den Gebrauch von Farbstoffen, Konservierungsmitteln und anderen Zusätzen zu Nahrungsmitteln zu gelten haben. Mit Zustimmung der beiden genannten anderen Minister sollen die so aufgestellten Grundsätze ein Teil dieser Bestimmungen werden.

In Ausführung dieser Bestimmungen erschien am 13. Juli 1907 die F. I. D. 76. Sie bestimmt über die Zulässigkeit von Konservierungsmitteln folgendes: Zu Konservierungszwecken ist bei Nahrungsmitteln die Verwendung von Kochsalz, Zucker, trinkbaren Spirituosen, Essig, Gewürzen, sowie Salpeter, ferner die Holzräucherung gestattet. Auf Grund besonderer Versuche wird noch die Verwendung von schwefliger Säure bei solchen Nahrungsmitteln zugelassen, die Acetaldehyd, Zucker etc. enthalten, mit denen sich die schweflige Säure verbindet, und zwar darf die Gesamtmenge an schwefliger Säure im fertigen Nahrungsmittel 350 mg im Kilogramm bezw. im Liter (bei Weinen) nicht übersteigen; hiervon dürfen nicht mehr als 70 mg in freiem Zustande vorhanden sein. Die Verwendung von benzoesaurem Natron wird durch F. I. D. 89 in der Höhe bis zu 0,1% gestattet. Die Verwendung der schwefligen Säure sowie des benzoesauren Natrons muß auf den Etiketten deklariert sein. Alle übrigen als Konservierungsmittel bisher gebräuchlichen Stoffe, insbesondere Borsäure, Borax, Salicylsäure und ihre Salze, Formaldehyd u.s.w. sind auf Grund des Gesetzes von der Verwendung ausgeschlossen. Zu diesem Ergebnisse gelangte das Ministerium, wie in den Begründungen zu dieser Entscheidung näher ausgeführt wird, durch eine Umfrage bei einer großen Zahl hervorragender Physiologen, Hygieniker, Ärzte und Sanitätsbeamten in den Vereinigten Staaten, die sich in überwältigender Mehrzahl gegen die Zulassung von solchen Konservierungsmitteln aussprachen. Die dabei gestellten Fragen und erhaltenen Antworten lauten folgendermaßen:

1. Sind Konservierungsmittel, außer den gebräuchlichen zugleich als Gewürz dienenden, nämlich Zucker, Kochsalz, Alkohol, Essig, Gewürze und Holzräucherung, gesundheitsschädlich?

Bejahende Antworten	218	Zusammen 251
Verneinende Antworten . . .	33	

2. Werden durch Verwendung der von Ihnen als gesundheitsschädlich erachteten Konservierungsmittel den Nahrungsmitteln gesundheitsschädliche Eigenschaften verliehen?

Bejahende Antworten	222	Zusammen 251
Verneinende Antworten . . .	29	

3. Besteht die gesundheitsschädliche Eigenschaft eines einem Nahrungsmittel zugesetzten Stoffes nur bei Zusatz einer gewissen Menge oder bei Zusatz jeder beliebigen Menge?

Bejahende Antworten	169	Zusammen 248
Verneinende Antworten . . .	79	

4. Gibt es bei einem gesundheitsschädlichen Stoffe eine bestimmte Grenze bezüglich der Menge, bis zu welcher sein Zusatz gesetzlich zugelassen werden kann?

Bejahende Antworten	68	Zusammen 251
Verneinende Antworten . . .	183	

5. Ist der Zusatz von chemischen Konservierungsmitteln überhaupt rätlich, wenn ohne einen solchen eine vollkommene Konservierung von Nahrungsmitteln erzielt werden kann?

Bejahende Antworten . . . . 12 } Zusammen 259
Verneinende Antworten . . . 247 }

In derselben Entscheidung wird bei Nahrungsmitteln jede Art der Verwendung von mineralischen oder Teerfarbstoffen verboten, mit Ausnahme der nachstehend angeführten Teerfarben, deren Nummern der i. J. 1904 veröffentlichten Ausgabe von A. G. Green's Bearbeitung der Systematischen Übersicht der Organischen Farbstoffe von Schultz-Julius entsprechen. Diese sind: Rote Farbentöne: 107. Amaranth; 56. Ponceau 3 R; 517. Erythrosin. Orange Farbentöne: 85. Orange I. Gelbe Farbentöne: 4. Naphtholgelb S. Grüne Farbentöne: 435. Hellgrün S. F. gelblich. Blaue Farbentöne: 692. Indigodisulfacid. — Alle Farbstoffe müssen rein und frei von Verunreinigungen jeder Art sein; für ihre Echtheit und Unverfälschtheit hat der Fabrikant zu garantieren. Jedem Farbstoffe muß das Attest eines Sachverständigen beiliegen, welches bezeugt, daß er seiner Bezeichnung entspricht und frei von schädlichen Beimischungen ist. Für den Garantieschein des Fabrikanten und das Attest des Chemikers werden in F.I.D. 77 genaue Anweisungen gegeben. Die Verwendung von Kupfersulfat oder anderen Kupfersalzen in nicht zu großen Mengen zur Grünfärbung von Gemüsen ist bis zur endgültigen Regelung vorläufig noch gestattet, muß aber ebenfalls auf den Etiketten angegeben werden. (F.I.D. 76 ist von den schon genannten 3 Ministern unterzeichnet und gilt somit als ein Teil der Ausführungsbestimmungen.)

Der hier eingeschlagene Weg, nur eine beschränkte Zahl ganz bestimmter Konservierungsmittel und Farbstoffe zuzulassen und alle übrigen ganz auszuschließen, muß als sehr glücklich bezeichnet werden. Die Fabrikanten und die Behörden der Nahrungsmittelkontrolle haben dadurch eine feste Norm erhalten, nach der sie sich leicht richten können, und sind daher der großen Unannehmlichkeit enthoben, für jeden Fall eine gerichtliche Entscheidung herbeizuführen, die sehr häufig zur Klärung der Sachlage nichts beiträgt und vor allem stets den großen Nachteil hat, gesetzlich nicht bindend zu sein.

Von großer praktischer Wichtigkeit ist auch Reg. 16 über die Beschaffenheit der Rohstoffe: Der Landwirtschaftsminister soll, wenn er es für erforderlich erachtet, die bei der Herstellung von Nahrungsmitteln und Drogen verwendeten Rohstoffe untersuchen und feststellen lassen, ob verunreinigte, zersetzte oder verdorbene Stoffe Verwendung finden. Er soll solche Visitationen so oft vornehmen lassen, als er für notwendig hält.

Hierdurch wird also die gesetzliche Nahrungsmittelkontrolle auf alle Betriebe ausgedehnt, in denen Nahrungsmittel hergestellt werden. Bei uns wird dieses Recht, abgesehen von landesrechtlichen Sonderbestimmungen in einzelnen Bundesstaaten, nur durch einzelne Gesetze für bestimmte Nahrungs- und Genußmittel eingeräumt — durch das Gesetz, betr. den Verkehr mit Butter u. s. w., vom 15. Juli 1897, und das Gesetz, betr. den Verkehr mit Wein u. s. w., vom 24. Mai 1901. Im übrigen dürfen bei uns, mit Ausnahme der in § 3 vorgesehenen seltenen Fälle, nach § 2 des Gesetzes, betr. den Verkehr mit Nahrungsmitteln u. s. w., vom 14. Mai 1879, nur in denjenigen Räumen Revisionen vorgenommen werden, in denen Nahrungsmittel etc. verkauft oder feilgehalten werden. Durch die Ausdehnung des Rechtes der Visitation einschließlich der Bücherkontrolle in der beim Weingesetz zurzeit bestehenden Art auf alle Zweige der Nahrungsmittelindustrie könnten zweifellos viele Übelstände und Mißbräuche aufgedeckt werden, deren Feststellung an den verkaufsfertigen Waren nur schwer oder gar nicht gelingt. Ich bin der Überzeugung, daß

sich bei der fortschreitenden Industrialisierung unserer Nahrungsmittelgewerbe die erwähnte Art der Ausdehnung der Nahrungsmittelkontrolle im Interesse der konsumierenden Gesamtheit auf die Dauer nicht wird umgehen lassen.

§ 8.

Dieser Paragraph und seine Ausführungsbestimmungen geben genaue Definitionen von allem dem, was im Sinne dieses Gesetzes als „falsch bezeichnet" (misbranded) zu gelten hat. Er ist nächst dem vorhergehenden der wichtigste des Gesetzes.

§ 8. Der hier gebrauchte Ausdruck „falsch bezeichnet" (misbranded) bezieht sich auf alle Drogen, Nahrungsmittel oder zur Herstellung von Nahrungsmitteln verwendeten Stoffe, deren Verpackung oder Etikette in bezug auf diese Waren oder die darin enthaltenen Bestandteile oder Stoffe eine Angabe, Zeichnung oder Inschrift tragen, welche in irgend einem Punkte falsch oder irreführend ist oder die in bezug auf den Staat, das Territorium oder das Land ihrer Fabrikation oder Produktion falsche Angaben enthält.

Im Sinne dieses Gesetzes haben als falsch bezeichnet zu gelten:

Drogen . . . .

Nahrungsmittel

1. wenn sie eine Nachmachung darstellen oder unter dem besonderen Namen eines anderen Nahrungsmittels feilgeboten werden;

2. wenn sie so etikettiert oder bezeichnet sind, daß der Käufer getäuscht oder irregeführt wird, oder wenn sie für ein ausländisches Erzeugnis ausgegeben werden, ohne ein solches zu sein, oder wenn der ursprüngliche Inhalt der Verpackung ganz oder teilweise entfernt und durch einen anderen Inhalt ersetzt worden ist, oder wenn auf den Etiketten eine Angabe fehlt über die Menge oder den Anteil von vorhandenem Morphium, Opium, Cocain, Heroin, α- oder β-Eucain, Chloroform, Cannabis indica, Chloralhydrat, Acetanilid sowie eines Derivates oder Präparates dieser Stoffe;

3. wenn bei Verpackungen etwaige Angaben über das Gewicht oder Maß des Inhalts nicht deutlich und richtig auf deren Außenseite angebracht sind;

4. wenn ihre Verpackungen oder Etiketten in bezug auf die in dem Nahrungsmittel enthaltenen Bestandteile oder Stoffe eine Angabe, Zeichnung oder Inschrift tragen, welche in irgend einem Punkte falsch oder irreführend ist.

Ausnahmen hiervon: Nahrungsmittel, welche keinen Zusatz von giftigen oder schädlichen Bestandteilen enthalten, sollen nicht als verfälscht oder falsch bezeichnet gelten in folgenden Fällen:

1. Falls es sich um zusammengesetzte oder gemischte Nahrungsmittel handelt, die jetzt oder in Zukunft unter besonderen Namen (distinctive names) bekannt sind und weder eine Nachahmung eines anderen Nahrungsmittels darstellen, noch unter dem besonderen Namen eines solchen feilgeboten werden, wenn sich neben deren Namen auf der Etikette oder der Aufschrift der Ort ihrer Herstellung oder Produktion angegeben findet;

2. falls zusammengesetzte Nahrungsmittel, Nachmachungen oder Verschnitte vorliegen, wenn sie auf den Etiketten, Aufschriften oder Anhängseln unzweideutig als solche bezeichnet sind, und das Wort „Zusammengesetztes Nahrungsmittel" (compound), „Nachmachung" (imitation) oder „Verschnitt" (blend) deutlich auf der Verpackung angebracht ist, in welcher sie feilgeboten werden.

Anmerkung 1. Unter der hier angewendeten Bezeichnung „Verschnitt (blend)“ ist eine Mischung gleichartiger Stoffe zu verstehen, wobei die lediglich zum Färben oder Aromatisieren dienende Verwendung von unschädlichen Farb- oder Aromastoffen nicht ausgeschlossen ist.

Anmerkung 2. Hersteller von Nahrungsmitteln von geheim gehaltener Zusammensetzung (proprietary foods), welche keine gesundheitsschädlichen Bestandteile enthalten, dürfen weder aufgefordert noch gezwungen werden, ihre Rezepte zu offenbaren, außer insoweit als die Bestimmungen dieses Gesetzes den Schutz vor Verfälschung und falscher Bezeichnung sichern sollen.

Zu diesem Paragraphen ist eine Reihe von Ausführungsbestimmungen und Entscheidungen erschienen, die über die Form von Aufschriften und die Art der richtigen Deklaration eingehende Vorschriften aufstellen.

Über die Etiketten (labels) bestimmt Reg. 17 (in der durch F.I.D. 84 abgeänderten Form) folgendes:

a) Der Ausdruck „Etikette“ (label) bezieht sich auf alle gedruckten Aufschriften, sowie bildlichen oder anderen Darstellungen, die auf Verpackungen oder Behältern von Nahrungsmitteln oder Drogen angebracht sind.

b) Für die Haupt-Etikette gelten folgende Bestimmungen:

1. Sie muß alle im Foods and Drugs Act vom 30. VI. 1906 ausdrücklich vorgeschriebenen Aufschlüsse enthalten, nämlich α) den Namen des Herstellungsortes bei zusammengesetzten oder gemischten Nahrungsmitteln, die unter einem besonderen Namen feilgeboten werden; β) Angaben, welche erkennen lassen, daß zusammengesetzte Nahrungsmittel, Mischungen oder Verschnitte vorliegen; γ) die Worte „compound“ (Zusammensetzung), „mixture“ (Mischung) oder „blend“ (Verschnitt) oder eine Angabe der in § 8 Ziff. 2 Abs. 4 angeführten Stoffe (Alkaloide etc. und deren Derivate).

Alle diese Kennzeichnungen müssen auf der Haupt-Etikette angebracht sein und dürfen keinen dazwischenliegenden beschreibenden oder erklärenden Text enthalten.

2. Falls die Namen des Herstellers und des Herstellungsortes angegeben werden, müssen sie sich ebenfalls auf der Haupt-Etikette befinden.

3. Die vorgeschriebenen Deklarationen, wie „künstlich gefärbt“, „mit Kupfersulfat gefärbt“ u. s. w., müssen in Verbindung mit dem Namen des Nahrungsmittels auf den Haupt-Etiketten in einer in die Augen fallenden Weise angebracht sein.

4. An anderer Stelle der Haupt-Etikette dürfen andere Dinge nach Belieben des Herstellers angebracht werden. Angaben über Gewicht oder Maß des Inhalts müssen sich ebenfalls auf der Haupt-Etikette befinden; sie müssen in einfachen Ausdrücken abgefaßt sein, wie Reg. 29 vorschreibt.

c) Wenn die Haupt-Etikette in einer fremden Sprache abgefaßt ist, müssen alle in dem Gesetz und in der vorstehenden Ziffer b vorgeschriebenen Aufschlüsse in englischer Sprache ausgedrückt sein. Neben der Haupt-Etikette in der Sprache des Produktionslandes dürfen nach Belieben eine oder mehrere andere Etiketten in anderen Sprachen vorhanden sein, keine jedoch auffallender als die Haupt-Etikette; sie alle müssen die im Gesetze vorgeschriebenen Aufschriften enthalten, aber nicht notwendigerweise in englischer Sprache.

Die Mindest-Größe der für die Kennzeichnungen angewandten Buchstaben wird genau vorgeschrieben (8-point (brevier) capitals). Falls die Größe der Verpackung die Anwendung der 8-point-Typen nicht gestattet, dürfen entsprechend kleinere Buchstaben genommen werden.

d) Ein auf den Etiketten angebrachter beschreibender Text darf in bezug auf den Gegenstand oder seine Bestandteile, wie auf seine Qualität oder den Ort seiner Herkunft keine Angaben, Zeichnungen oder Inschriften enthalten, die in irgend einer Einzelheit falsch oder irreführend sind. Die Ausdrücke „Zeichnungen“ (designs) und „Inschriften“ (devices) beziehen sich auf bildliche Darstellungen jeder Art, sowie auf Abkürzungen, Schriftzeichen oder Zeichen für Gewichte, Maße oder Namen von Stoffen.

e) Ein Gegenstand, der mehr als ein Nahrungsmittel enthält, gilt als falsch bezeichnet, wenn er nach einem einzelnen Bestandteil benannt wird . . . .

f) Die Anwendung einer falschen oder irreführenden Angabe, Zeichnung oder Inschrift an irgend einer Stelle der Etikette wird nicht gerechtfertigt durch eine als Gutachten eines Sachverständigen oder einer anderen Person ausgegebene Behauptung, noch durch eine diese Anwendung erläuternde Beschreibung irgendwelcher Art.

In F. I. D. 52 wird ein Beispiel für die Anordnung der Schrift auf den Etiketten gegeben:

Name des Nahrungsmittels .	TOMATENMARK
Vorgeschriebene Deklaration	KÜNSTLICH GEFÄRBT
.	Beschreibender Text, wenn ein solcher gewünscht wird; soll aber besser unten stehen.
Name des Herstellers . . .	BLANK & Co.
Name des Herstellungsortes .	PORTLAND, M. E.
	Beschreibender Text, wenn ein solcher gewünscht wird.

Außerdem bestimmt diese Entscheidung, daß alle Zahlenangaben in arabischen Ziffern auszudrücken sind, und daß jede der vorgeschriebenen Kennzeichnungen auf eine eigene Zeile zu drucken ist.

Reg. 18 bestimmt, daß die auf den Etiketten angeführten Namen des Herstellers und des Produktionsortes richtig sein müssen; fingierte Firmennamen sind nicht zulässig.

Eine Erläuterung hierzu findet sich in F. I. D. 46. Darnach darf z. B. die Bezeichnung „Charles Gaston's Olivenöl Bordeaux“ oder „Gaston's Olivenöl Bordeaux“ nur bei einem Öl verwendet werden, welches von Charles Gaston in Bordeaux hergestellt wurde. Soll dagegen der Name Gaston eine Qualität bezeichnen, so darf weder sein Vorname noch dessen Anfangsbuchstaben angeführt sein, z. B. „Gaston's Olivenöl“; in solchem Falle muß der Name „Gaston“ in denselben Lettern gedruckt sein wie „Olivenöl“. Es kann auch diese Form gewählt werden: „Olivenöl Marke Gaston“ oder „Olivenöl Marke Charles Gaston“; dann muß aber zugleich der Name des Fabrikanten beigefügt werden.

Über die Bezeichnung der Nahrungsmittel gibt Reg. 19 nähere Bestimmungen. Darnach müssen einfache oder ungemischte Nahrungsmittel mit ihren gebräuchlichen Namen in englischer Sprache bezeichnet werden. Der Zusatz einer geographischen Bezeichnung, die andeutet, daß ein Nahrungsmittel in einem bestimmten Orte hergestellt wurde, ist nicht zulässig, wenn dies nicht tatsächlich der Fall ist. Dagegen gilt der Zusatz eines geographischen Namens dann nicht als falsche Bezeichnung, wenn er infolge langer Gewohnheit zu einem Gattungsnamen geworden ist und eine Art, einen Typus oder eine Qualität bezeichnet; indessen muß in solchen Fällen der Staat oder das Territorium seiner Fabrikation oder Produktion auf der Haupt-Etikette angegeben werden. Ein fremdländischer Name, welcher einem fremdländischen Produkt eigentümlich ist, darf für Waren inländischen Ursprunges nur als Bezeichnung für den Typus oder die Art von Qualität oder Fabrikation gebraucht werden.

Reg. 20 handelt von den mit besonderen Namen bezeichneten Nahrungsmitteln. Unter „besonderen Namen (distinctive name)“ ist eine Handelsbezeichnung oder ein

Phantasiename zu verstehen, welcher ein einfaches, gemischtes oder zusammengesetztes Nahrungsmittel von einem anderen deutlich unterscheidet. Ein besonderer Name darf nicht einem einzelnen Bestandteil eines gemischten oder zusammengesetzten Nahrungsmittels entnommen sein. Er darf eine Eigenschaft oder Qualität eines gemischten oder zusammengesetzten Nahrungsmittels nicht falsch darstellen. Ferner darf ein besonderer Name keine unrichtigen Andeutungen in bezug auf den Ursprung, die Art oder den Ort der Herstellung enthalten, auch darf er beim Käufer nicht die Meinung hervorrufen, daß ein anderes Nahrungsmittel vorliege.

Auf Grund dieser Bestimmungen ist, wie F.I.D. 50 entscheidet, für eine aus Cerealien hergestelltes Kaffeesurrogat die Bezeichnung „Cerealien-Kaffee" selbst dann unzulässig, wenn es zum Teil aus Kaffee besteht. Ein solches Produkt muß als „nachgemachter Kaffee" (imitation coffee) bezeichnet werden; dabei ist das Wort „nachgemacht" in genau derselben Größe und Ausführung zu drucken wie das Wort „Kaffee".

Über die Bezeichnung von zusammengesetzten Nahrungsmitteln, Nachmachungen oder Verschnitten ohne besondere Namen bestimmt Reg. 21 folgendes:

a) Der Ausdruck „Verschnitt (blend)" bezieht sich auf eine Mischung von gleichartigen Stoffen, wobei die Verwendung unschädlicher Farb- oder Aromastoffe lediglich zum Färben oder Aromatisieren nicht ausgeschlossen sein soll.

b) Wenn ein Alter angegeben ist, soll es nicht das eines einzelnen Bestandteils, sondern das Durchschnittsalter aller Bestandteile in ihrem relativen Verhältnis sein.

c) Färben und Aromatisieren darf nicht zur Vermehrung des Gewichts oder der Masse eines Verschnittes dienen.

d) Damit Farben oder Aromastoffe das Gewicht oder die Masse eines Verschnitts nicht vermehren, dürfen sie nicht in größerer Menge als 1 Pfund auf 800 Pfund des Verschnitts angewandt werden.

e) Eine Farbe oder ein Aromastoff darf nicht angewandt werden, um ein natürliches Produkt oder ein anderes Produkt von anerkanntem Namen und Qualität nachzumachen.

f) Der Ausdruck „Nachmachung (imitation)" bezieht sich auf jede unechte oder betrügerische Nachbildung eines Nahrungsmittels.

In das Gebiet dieser Bestimmungen fallen einige Entscheidungen. F.I.D. 47 behandelt die künstlichen Fruchtessenzen. Diese aus synthetischen Fruchtäthern hergestellten Präparate dürfen keine Bezeichnung tragen, die den Eindruck hervorzurufen geeignet ist, daß jene irgendwelche Beziehung zu echtem Fruchtaroma haben. Selbst wenn es nicht möglich ist, ein solches Aroma aus der Frucht selbst darzustellen, ist die Bezeichnung „nachgemacht" dem Ausdruck „künstlich" vorzuziehen. Diese Nachmachungen dürfen auch keinen Namen tragen, der dem des echten Produktes ähnlich ist; so ist z. B. die Bezeichnung „Venallos" für einen aus Tonka-Extrakt, Cumarin und Vanillin hergestellten, nachgemachten Vanille-Extrakt zu verwerfen. Dieser muß als „Vanille- oder Vanillin-Aroma", „Vanillin- und Cumarin-Aroma" oder als „nachgemachtes Vanille-Aroma" oder „Vanille-Ersatz" bezeichnet werden. Nahrungsmittel, die derartige Ersatzmittel enthalten, müssen ebenfalls entsprechend gekennzeichnet sein; so darf z. B. ein mit nachgemachtem Erdbeeraroma parfümiertes Speiseeis nicht als „Erdbeereis" benannt werden.

Künstliche Farbstoffe sind immer zu deklarieren.

Über die Bezeichnung von Branntwein (Whisky) erteilt F.I.D. 65 genaue Vorschriften. Diese Entscheidung ist deshalb bemerkenswert, weil sie auf einem Gutachten des General-Staatsanwalts (Attorney-General) beruht und vom Präsidenten der Vereinigten Staaten besonders genehmigt worden ist. Sie bestimmt folgendes: Reiner, unverfälschter Whisky ist als „Whisky" zu bezeichnen. Ein Gemisch von zwei oder mehreren reinen Whiskies ist als „Whisky-Verschnitt" (Blended whisky oder Blended whiskies) zu bezeichnen. Ein Gemisch von reinem Whisky mit Äthylalkohol, welches jedoch ersteren in genügender Menge enthalten muß, ist zu bezeichnen als „Gemisch von reinem Korndestillat" (compound of, or compounded with, pure grain destillate). Nachgemachter Whisky ist als solcher zu bezeichnen.

Reg. 22 handelt von den nicht etikettierten Nahrungsmitteln. Darnach ist

es verboten, Nahrungsmittel zu verkaufen oder feilzubieten, die auf der Verpackung keine Etikette oder keine sonstwie auf sie bezügliche Erläuterung (Zeichnung, Inschrift etc.) tragen, wenn sie eine Nachmachung darstellen oder unter dem Namen eines anderen Artikels feilgeboten werden.

Reg. 23 weist darauf hin, daß die richtige Etikettierung noch keine vollständige Garantie für die Unverfälschtheit der Waren bildet.

Nach Reg. 24 (Unvollständige Bezeichnung) ist ein zusammengesetztes Nahrungsmittel als falsch bezeichnet zu erachten, wenn seine Etikette in bezug auf die Namen der erforderlichen Bestandteile unvollständige Angaben enthält. Ein einfaches Nahrungsmittel bedarf keiner weiteren Angabe als seines Namens oder besonderer Namen, vorbehaltlich der in Reg. 19 (a) und 28 vorgesehenen Ausnahmen.

Über Ersatzstoffe sagt Reg. 25: a) Wenn ein Stoff von anerkannter Qualität, der allgemein bei der Herstellung eines Nahrungsmittels verwendet wird, durch einen anderen unschädlichen Stoff ersetzt worden ist, so muß der Name des an die Stelle gesetzten Stoffes auf der Etikette angegeben werden.

b) Wenn an Stelle eines zur Herstellung oder Raffinierung eines Nahrungsmittels notwendigen Stoffes diesem ein anderer zugesetzt wird, ohne dessen Qualität oder Stärke herabzusetzen, zu verringern oder zu schädigen, so muß die Etikette einen hierauf bezüglichen Vermerk tragen.

Als Beispiel für diese Bestimmung diene Schokolade, die an Stelle von Kakaobutter mit Cocosfett hergestellt wurde. Nach F.I.D. 61 muß eine solche auf Grund von Reg. 22 und Reg. 25 a auf ihren Etiketten die Bezeichnung tragen: „Nachgemachte Schokolade mit Cocosfett".

Nach Reg. 26 darf ein Nahrungsmittel, welches unter Verwendung von Abfallstoffen oder Bruchstücken hergestellt wurde, nicht mit dem Namen des Stoffes belegt werden, von welchem jene herrühren, ohne einen entsprechenden Vermerk zu tragen. Die Verpackungen solcher Waren müssen auf den Etiketten einen Vermerk wie „Stücke" (pieces), „Stiele" (stems), „Bruchstücke" (trimmings) oder ähnliches tragen. Beispiel: Konservierte Bruchstücke von Spargeln etc.

Nach Reg. 27 können die Bezeichnungen „gemischte" und „zusammengesetzte" Nahrungsmittel (mixtures and compounds) wechselweise angewandt werden; sie bezeichnen die Resultate der Zusammenfügung von zwei oder mehreren Nahrungsmitteln. Diese Mischungen oder Zusammensetzungen dürfen weder eine Nachmachung anderer Gegenstände darstellen — einerlei ob diese einfach, gemischt oder zusammengesetzt sind —, noch dürfen sie unter dem Namen anderer Gegenstände feilgeboten werden. Wenn der Name ihres Ursprungsortes in verschiedenen Staaten oder Ländern vorkommt, so muß neben dem Namen des Ortes auch derjenige des Staates oder Landes angegeben werden.

Reg. 28 handelt von den Alkaloiden und sonstigen Chemikalien, deren Anwesenheit in Nahrungsmitteln auf den Etiketten deklariert werden muß. Unter „Alkohol" ist Äthylalkohol zu verstehen. Die Worte Alkohol, Morphium, Opium u. s. w. und ihre vorhandenen Mengenverhältnisse müssen in Lettern von der in Reg. 17 vorgeschriebenen Größe angegeben sein. Weiter folgt dann eine Aufzählung der hauptsächlichsten Derivate und Zubereitungen aus diesen Stoffen, deren Angabe ebenfalls auf den Etiketten erforderlich ist.

Nach Reg. 29 ist die Angabe von Gewicht und Maß der in einer Verpackung befindlichen Nahrungsmitteln nicht vorgeschrieben. Falls aber eine solche erfolgt, muß sie deutlich und richtig das durchschnittliche Nettogewicht oder -Maß enthalten, und zwar auf oder unmittelbar über oder unter der Hauptetikette in der Größe der in Reg. 17 vorgeschriebenen Buchstaben. Eine mäßige Abweichung von dem angegebenen Gewicht ist bei den einzelnen Verpackungen zulässig, vorausgesetzt daß diese Abweichung ebenso häufig über wie unter dem angegebenen Gewicht oder Maß liegt. Diese Abweichung ist vom Inspektor festzustellen, unter Berücksichtigung des Wechsels in der atmosphärischen Feuchtigkeit, des Einflusses der Wasserverdunstung oder -Absorption und der zulässigen Schwankungen beim Einfüllen, Abwägen und Abmessen der Packungen.

Reg. 30 bestimmt die Art der Angabe der Gewichts- und Mengenverhältnisse. Beim Alkohol sind die durchschnittlichen Maßprozente anzugeben. Bei den übrigen Stoffen geschehen die Angaben in grains oder minims, im ounce oder fluid ounce (1 grain = 64,8 mg) oder in den Gewichten und Maßen des metrischen Systems.

Der § 8 mit seinen Ausführungsbestimmungen und den diese ergänzenden Entscheidungen gibt also in jeder Richtung genaue Anweisungen zur richtigen Bezeichnung der Nahrungsmittel und zur Kennzeichnung ihrer Beschaffenheit und Zusammensetzung. Indem er die Anbringung von Etiketten bei gewissen Nahrungsmitteln vorschreibt, indem er genau bestimmt, welche Zusätze und Eigenschaften auf diesen anzugeben sind, in welcher Anordnung dies zu geschehen hat, welche Ausdrücke, welche Größe für die Buchstaben der kennzeichnenden Aufschriften zu wählen sind, macht er jede Art von falscher oder irreführender Bezeichnung fast unmöglich. Fragen, die beim derzeitigen Stande unserer Gesetzgebung zum Verdruß aller Beteiligten — Produzenten, Händler und Beamten der Nahrungsmittelkontrolle — bei uns immer und immer wieder zu Gerichtsverhandlungen und heftigen Kontroversen Anlaß geben, wie die Zulässigkeit des Zusatzes von Konservierungsmitteln, künstliche Färbung, Verwendung von allerhand Ersatzmitteln u. s. w., sie alle werden in diesen Bestimmungen klar und präzis beantwortet. Die zur Verfügung stehende Zeit gestattet mir leider nicht, an einigen Beispielen aus der Praxis die Nutzanwendung der amerikanischen Vorschriften auf unsere Verhältnisse zu ziehen. Daß aber unsere Lebensmittelgesetzgebung in vieler Beziehung reformbedürftig ist, und daß der in den Vereinigten Staaten eingeschlagene Weg hierbei in mancher Hinsicht beachtenswert ist, darin werden mir, glaube ich, alle diejenigen beistimmen, welche die Entwickelung des ganzen Verkehrs mit Lebensmitteln bei uns in den letzten 20 Jahren beobachtet haben und dessen Auswüchsen schon oft ohnmächtig gegenüber standen. Jedenfalls wird durch die hier angeführten Vorschriften das erreicht, daß jeder Käufer eines Nahrungsmittels immer weiß, was er für sein Geld erhält.

§ 9.

§ 9 bestimmt, daß kein Händler auf Grund dieses Gesetzes verfolgt werden soll, wenn er einen, von dem in den Vereinigten Staaten wohnhaften Lieferanten seiner Waren unterzeichneten Garantieschein darüber beibringen kann, daß die Waren im Sinne dieses Gesetzes nicht verfälscht oder falsch bezeichnet sind. Dieser Garantieschein muß, um Schutz zu gewähren, den Namen und die Adresse der Partei oder der Parteien enthalten, welche die Waren dem Händler verkaufen, und in solchem Falle soll die genannte Partei für die Verfolgungen, Geld- und andere Strafen haftbar sein, welche auf Grund dieses Gesetzes rechtmäßig den Händler treffen würden.

Über die Form der Garantiescheine gibt Reg. 9 die näheren Anweisungen. Die Garantiescheine erhalten Seriennummern. Über die Verwertung der beim Landwirtschaftsministerium eingereichten Garantiescheine und der Seriennummern auf den Aufschriften der Etiketten gibt F.I.D. 72 näheren Aufschluß, während vor deren Mißbrauch zu Reklamezwecken in F.I.D. 70 gewarnt wird.

§ 10.

In § 10 wird angeordnet, daß in allen Fällen, in denen verfälschte oder falsch bezeichnete Nahrungsmittel versandt, verkauft, feilgeboten, eingeführt oder zur Ausfuhr bestimmt werden, bei dem zuständigen Gerichte ein Strafverfahren eingeleitet werden muß. Die Waren selbst sind mit Beschlag zu belegen.

Wird eine solche Ware durch die Gerichtsentscheidung für verfälscht, falsch bezeichnet, giftig oder gesundheitsschädlich erklärt, so ist sie, je nach dem Ermessen des Gerichtes, der Vernichtung oder dem Verkauf zu unterstellen. In letzterem Falle ist der Erlös nach Abzug der gesetzlichen Kosten und Gebühren der Staatskasse zuzuführen.

Ausnahme: Das Gericht kann verfügen, daß die Waren ihrem Eigentümer wieder zugestellt werden, wenn dieser nach Erlegung der Kosten des Verfahrens eine sichere und ausreichende Bürgschaft dafür beibringt, daß sie nicht entgegen den Bestimmungen dieses oder eines anderen Gesetzes verkauft oder anderweitig veräußert werden sollen.

§ 11.

§ 11 regelt die Kontrolle der in die Vereinigten Staaten eingeführten Nahrungsmittel.

Der Schatzsekretär soll dem Landwirtschaftsminister auf dessen Verlangen von Zeit zu Zeit Proben von eingeführten oder zur Einfuhr bestimmten Nahrungsmitteln zustellen; hiervon ist deren Eigentümer oder Empfänger in Kenntnis zu setzen. Wenn nach dem Ergebnis der Untersuchung ein zur Einfuhr bestimmtes Nahrungsmittel im Sinne dieses Gesetzes verfälscht, falsch bezeichnet oder irgendwie schädlich zu sein scheint, oder wenn seine Einfuhr oder sein Verkauf in dem Lande, in welchem es hergestellt oder aus welchem es ausgeführt wurde, verboten oder eingeschränkt ist, oder wenn es sonst in irgend einer Beziehung unrichtig etikettiert ist, dann ist dieses Nahrungsmittel von der Einfuhr auszuschließen und seine Ablieferung an den Empfänger zu verweigern. Der Schatzsekretär soll die Vernichtung derjenigen Waren veranlassen, deren Ablieferung verweigert wurde und die von dem Empfänger nicht innerhalb dreier Monate vom Datum des Verweigerungsschreibens ab nach den vom Schatzsekretär vorzuschreibenden Anordnungen wieder ausgeführt worden sind. . . . .

Zu diesem Paragraphen bestimmt Reg. 32 über einzuführendes Fleisch und Fleischwaren folgendes:

a) Fleisch und Fleischwaren, die in die Vereinigten Staaten eingeführt werden, müssen durch eine beiliegende amtliche Bescheinigung dem Landwirtschaftsminister darüber Gewißheit geben, daß sie nicht gesundheitsschädlich sind. Diese Bescheinigung ist dem begleitenden Einfuhrscheine beizulegen oder anzuheften. Jede Verpackung solcher Waren muß mit einer Etikette versehen sein, welche auf jene Bescheinigung Bezug nimmt. b) Die Bescheinigung muß die amtliche Stellung des unterzeichneten Kontrollbeamten und den Charakter der Kontrollbehörde dartun. c) Von der Zulassung sind ausgeschlossen Fleisch und Fleischwaren sowie andere Nahrungsmittel, die so beschaffen sind, daß in dem Lande, in welchem sie hergestellt oder aus welchem sie ausgeführt worden sind, ihre Einfuhr oder ihr Verkauf verboten ist oder letzterer Beschränkungen unterliegt. d) Fleisch und Fleischwaren, welche nach der Prüfung die Zollbehörde passiert haben, dürfen, unter Vorbehalt ihrer Identität, dem inländischen Verkehr übergeben werden.

Hierzu schreibt F.I.D. 74 vor, daß jeder ausländische Kontrollbeamte auf der ersten von ihm unterzeichneten Bescheinigung ein Visum über seine Zuständigkeit von einem Konsul der Vereinigten Staaten beibringen muß. In dieser Entscheidung wird auch die Form dieser Bescheinigungen angegeben. Ferner wird darauf hingewiesen, daß durch die Bescheinigung die Prüfung der genannten Waren bei ihrem Eintreffen im Hafen nicht in Fortfall kommt; diese hat sich darauf zu erstrecken, ob jene zum menschlichen Genusse geeignet sind, ob sie nicht von Ungeziefer befallen sind oder ob sie keine durch das Fleischbeschaugesetz verbotenen Bestandteile enthalten. Fleisch und Fleischwaren von Pferden und Hunden werden nicht zugelassen.

Reg. 33 gibt genaue Anweisungen über die vom Verschiffer auszustellende Deklaration, die allen Einfuhrscheinen der nach den Vereinigten Staaten verschifften Nahrungsmittel anzuheften sind.

Nach Reg. 34 sind alle für gewöhnlich als Nahrungsmittel dienenden Stoffe als solche zu behandeln, sofern sie auf dem Einfuhrschein nicht anders deklariert sind. Sendungen von gewöhnlich als Nahrungsmittel dienenden Stoffen, die für technische Zwecke bestimmt sind, müssen von einer hierauf bezüglichen Erklärung begleitet und so denaturiert sein, daß ihre Verwendung als Nahrungsmittel unmöglich ist.

Nach Reg. 35 können Sendungen von Nahrungsmitteln schon vor Beendigung der Untersuchung auf Verfälschung oder falsche Bezeichnung an den Empfänger abgeliefert werden, wenn dieser eine Kaution in der Höhe des im Einfuhrschein angegebenen Wertes der Waren einschließlich der Zollgebühren stellt.

Reg. 36 und Reg. 38 geben Anweisungen über die Behandlung der Sendungen, welche nach dem Ergebnis der Untersuchung auf Grund der Bestimmungen dieses Gesetzes von der Einfuhr ausgeschlossen werden.

Reg. 37 bestimmt, daß Gesuche um Ersatz eines durch Entscheidungen in Ausführung des Gesetzes entstandenen Schadens an den Landwirtschaftsminister zu richten sind. Entschädigungsansprüche für die Proben sind beim Vorstande des Untersuchungslaboratoriums einzureichen, der sie mit seiner Beglaubigung an das Landwirtschaftsministerium zu überweisen hat.

Reg. 39 ordnet an, daß diese Bestimmungen sich nicht auf inländische Fleischwaren und Fleisch beziehen, welche in Übereinstimmung mit dem Fleischbeschaugesetz und den vom Landwitschaftsminister dazu erlassenen Bestimmungen hergestellt, versandt oder im inländischen oder ausländischen Handel verkauft werden.

§ 12.

§ 12 gibt eine Definition einiger in dem Gesetze angewandten Bezeichnungen. Zugleich bestimmt er, daß bei der Anwendung der Bestimmungen dieses Gesetzes eine Handlung, Unterlassung oder Verfehlung eines Beamten, Agenten oder sonstigen Angestellten einer Handelsgesellschaft, Körperschaft oder Genossenschaft in jedem Falle als Handlung, Unterlassung oder Verfehlung sowohl dieser Handelsgesellschaft etc. wie auch der betreffenden Person zu erachten ist.

§ 13.

Dieses Gesetz tritt in Kraft und Ausführung am 1. Januar 1907.

Hiermit habe ich im wesentlichen den Inhalt des amerikanischen Lebensmittelgesetzes und seiner Ausführungsbestimmungen geschildert, die in ihrer ganzen Anlage wie in den Einzelheiten in erfreulicher Weise den praktischen Verhältnissen Rechnung tragen und zweifellos in hohem Grade geeignet sind, den Verkehr mit Nahrungsmitteln reell zu gestalten und die konsumierende Gesamtheit vor Übervorteilungen und Schädigungen zu schützen.

Bevor ich schließe ist es mir ein Bedürfnis, dem Chef des Bureau of Chemistry im U. S. Departement of Agriculture, Herrn Dr. H. W. Wiley, für die gütige Überlassung des gesamten amtlichen Materials meinen verbindlichen Dank auszusprechen.

Der Vorsitzende erklärt um $12^1/_4$ Uhr die Versammlung mit herzlichem „Auf Wiedersehen in Heidelberg“ für geschlossen.

Prof. Rupp dankt dem Vorsitzenden namens der Anwesenden für seine Mühewaltung bei der Leitung der Verhandlungen. *C. Mai.*

Der nachfolgende noch für die Tagesordnung vorgesehene Vortrag konnte wegen Mangels an Zeit nicht mehr gehalten werden.

Welche durch die polizeiliche Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln sowie Gebrauchsgegenständen erwachsenen Kosten sind den rechtskräftig Verurteilten aufzuerlegen und welche Geldstrafen stehen den Kassen zu, welche die Kosten der Unterhaltung öffentlicher Anstalten zur technischen Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln tragen?

Von

A. Juckenack in Berlin.

Einer Anregung unseres Vorsitzenden, Herrn Geheimrats Prof. Dr. J. König, entsprechend habe ich es gern übernommen, die aufgeworfenen Fragen zu erörtern, zumal bei dem in neuerer Zeit zu beobachtenden schnellen Ausbau der Nahrungsmittelkontrolle die Kostenfragen sowohl für die örtlichen Polizeiverwaltungen, für die Anstalten tätig sind, als auch für die Behörden, die aus ihren Kassen öffentliche Nahrungsmitteluntersuchungsanstalten unterhalten, von erheblichem Interesse sein dürften. Eine Klärung dieser Fragen hat auch zweifellos eine wesentliche allgemeine Bedeutung, weil sie, wie auch der Gesetzgeber bereits unumwunden und zutreffend anerkannt hat, den Umfang der Nahrungsmittelkontrolle und somit den Schutz der Allgemeinheit zu beeinflussen geeignet sind.

Bei oberflächlicher Durchsicht der in Betracht kommenden gesetzlichen Bestimmungen scheinen die Verhältnisse recht einfach zu liegen. Unterzieht man aber das, was der Gesetzgeber gewollt, und das, was er in seinen Gesetzen zum Ausdruck gebracht hat, einer analytischen Prüfung, so begegnet man manchen Unklarheiten und vielen Schwierigkeiten.

Th. Schumacher[1]) hat bereits im vorigen Jahre die Frage zu beantworten versucht, wer die Kosten der Untersuchung bei Nahrungsmittelvergehen zu tragen habe. Die sehr beachtenswerten Ausführungen Schumacher's wurden zum Teil auch durch einen Festsetzungsbeschluß der Beschwerde-Strafkammer (2) des Landgerichtes zu Aachen vom 1. Februar 1907 getragen, doch vermag ich mich ihnen nicht durchweg anzuschließen. Zudem behandeln sie m. E. den Gegenstand nicht vollständig.

I.

Bleiben wir zunächst bei der ersten Frage des Themas, bei den polizeilichen Untersuchungskosten.

Nach der Strafprozeßordnung für das Deutsche Reich vom 1. Februar 1877, Erstes Buch, II. Abschnitt, „Vorbereitung der öffentlichen Klage" können „Anzeigen strafbarer Handlungen oder Anträge auf Strafverfolgung" außer bei der Staatsanwaltschaft und den Amtsgerichten auch bei den Behörden und Beamten des Polizei- und Sicherheitsdienstes mündlich oder schriftlich angebracht werden (§ 156). Nach § 162 ebenda haben die Behörden und Beamten des Polizei- und Sicherheitsdienstes straf-

[1]) Chemiker-Zeitung 1907, 31, 407.

bare Handlungen zu erforschen und alle keinen Aufschub gestattenden Anordnungen zu treffen, um die Verdunkelung der Sache zu verhüten. Die hierbei entstehende Kostenfrage ist im siebenten Buch der Strafprozeßordnung, II. Abschnitt „Kosten des Verfahrens" geregelt. Denn § 497 bestimmt, daß der Angeklagte, wenn er zur Strafe verurteilt wird, auch die durch die „Vorbereitung der öffentlichen Klage" entstandenen Kosten zu tragen hat.

Es ist somit nicht zweifelhaft, daß die den Polizeibehörden bei der „Vorbereitung der öffentlichen Klage" durch die technische Untersuchung von Lebensmitteln erwachsenen Kosten dem Verurteilten aufzuerlegen sind, und zwar ohne Rücksicht darauf, ob die Polizei auf Ersuchen von Staatsanwaltschaften oder Gerichten tätig war oder ob sie zunächst selbständig die ihr angezeigten strafbaren Handlungen erforschte. Zweifelhaft ist es bisher immer nur gewesen, ob auch dann, wenn die Polizei nicht auf „Anzeigen" oder „Ersuchen" hin, sondern „aus eigener Initiative" technische Untersuchungen veranlaßte, die hierbei erwachsenen Kosten den Verurteilten auferlegt werden konnten, oder ob sie aus öffentlichen Mitteln zu bestreiten, also als sächliche Kosten der örtlichen Polizeiverwaltung zu behandeln waren. Denn die regelmäßige polizeiliche Entnahme und Untersuchung von Nahrungsmittelproben erfolgt zunächst nicht zur Vorbereitung öffentlicher Klagen, sondern zum Zweck der Überwachung des Verkehrs mit Nahrungsmitteln im sanitätspolizeilichen Interesse. Es werden also streng genommen öffentliche Klagen hierbei erst „vorbereitet", wenn „infolge der polizeilichen Untersuchung" gesetzwidrige Zustände festgestellt werden.

Zur Beseitigung dieser Zweifel und in der Erwägung, daß eine „wirksame Handhabung" des Nahrungsmittelgesetzes vom 14. Mai 1879 „vor allem von scharfer Kontrolle und energischem Eingreifen der örtlichen Polizeibehörde abhängig" sei, ein solches Eingreifen aber dann, wenn die Ortspolizeiverwaltung für Rechnung der Gemeinden von den Gemeindebehörden zu führen ist, „nicht selten von der Erwägung gehemmt werde, daß die verhältnismäßig beträchtlichen Kosten der sachverständigen Konstatierung eines verbotswidrigen Zustandes von Nahrungsmitteln etc. eine jedesmalige Belastung der Gemeinde involviere", wurde unter dem 11. Mai 1887 dem Reichstage der „Entwurf eines Gesetzes, betreffend die Abänderung des Gesetzes über den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen vom 14. Mai 1879", vorgelegt. Dieser Entwurf ist vom Reichstage in allen drei Lesungen ohne jegliche Diskussion gebilligt worden und hat am 29. Juni 1887 Gesetzeskraft erlangt. Da ich annehme, daß die Begründung des Entwurfes die Fachgenossen interessiert, und da ich häufig auf sie eingehen muß, lasse ich als Anhang zu dieser Abhandlung die einschlägige Reichstagsdrucksache folgen. An dieser Stelle sei auch bemerkt, daß die Begründung des Gesetzentwurfes als Muster einer klar durchdachten Arbeit kaum angesehen werden kann. Es ist zudem immer bedenklich gewesen, in einzelne Paragraphen bestehender Gesetze nachträglich neue Abschnitte einzufügen. Auch im vorliegenden Fall hat der Gesetzgeber durch die Ergänzung des Gesetzes nicht klar das erreicht, was er beabsichtigte. Seine Motive müssen lediglich der Begründung entnommen werden, weil, wie schon angedeutet wurde, bei der Beratung des Gesetzes im Reichstage die Reichsregierung keinen Anlaß zur Abgabe von Erklärungen mehr gehabt hat.

Durch das Gesetz vom 29. Juni 1887 hat § 16 des Nahrungsmittelgesetzes vom 14. Mai 1879 als Absatz 4 folgenden Zusatz erhalten:

„Sofern in Folge polizeilicher Untersuchung von Gegenständen der in § 1 bezeichneten Art eine rechtskräftige strafrechtliche Verurteilung eintritt, fallen dem Verurteilten die durch die polizeiliche Untersuchung erwachsenen Kosten zur Last; dieselben sind zugleich mit den Kosten des gerichtlichen Verfahrens festzusetzen und einzuziehen.“

Analysieren wir also diesen Abschnitt.

Nach § 1 des Gesetzes vom 14. Mai 1879 unterliegt der Verkehr mit Nahrungs- und Genußmitteln, sowie mit Spielwaren, Tapeten, Farben, Eß-, Trink- und Kochgeschirr und mit Petroleum „der Beaufsichtigung nach Maßgabe dieses Gesetzes“. Hiernach ist im Sinne dieses Gesetzes technisch festzustellen, ob a) Nahrungs- oder Genußmittel verdorben, nachgemacht, verfälscht oder geeignet sind, die menschliche Gesundheit zu beschädigen oder zu zerstören, b) Bekleidungsgegenstände, Spielwaren, Tapeten, Eß-, Trink- und Kochgeschirr oder Petroleum derart hergestellt sind, daß der bestimmungsmäßige oder vorauszusehende Gebrauch dieser Gegenstände die menschliche Gesundheit zu beschädigen geeignet ist (§§ 10—14). Nur die „durch solche Untersuchungen“ der Polizei erwachsenen Kosten fallen dem rechtskräftig Verurteilten nach dem Ergänzungsgesetz zur Last, wie sich ohne weiteres aus dem ersten Teile der Begründung des Gesetzentwurfes ergibt. Wird demnach z. B. durch landesrechtliche Bestimmungen (Polizeiverordnungen) auch der Verkehr mit Lebensmitteln von anderer Beschaffenheit beschränkt, so fallen die Kosten für die Feststellung der verbotswidrigen Beschaffenheit dieser Lebensmittel nicht unter § 16, Abs. 4 des Nahrungsmittelgesetzes. Wird also z. B. eine unverfälschte, aber minderwertige Milch mit nur 2,50 % Fettgehalt als Vollmilch entgegen den Vorschriften einer Polizeiverordnung, die in Vollmilch wenigstens 2,70 % Fett verlangt, verkauft, oder wird z. B. künstliches Mineralwasser, dessen Gesundheitsschädlichkeit nicht festzustellen ist, das aber einer einschlägigen Polizeiverordnung zuwider hergestellt worden ist, in den Verkehr gebracht, so kann § 16, Abs. 4 des Gesetzes vom 14. Mai 1879 nicht Anwendung finden. Vielfach enthalten aber derartige Verordnungen auch solche Bestimmungen, die zugleich unter das Nahrungsmittelgesetz fallen. So wird z. B. in Milchpolizeiverordnungen in erzieherischer Absicht noch besonders der Verkauf und das Feilhalten gewässerter, teilweise entrahmter, schmutziger und ungesunder (von kranken Kühen stammender), also verfälschter, verdorbener und gesundheitsgefährlicher Milch verboten, trotzdem diese Handlungen schon im Nahrungsmittelgesetz und Strafgesetzbuch mit Strafe bedroht sind. Bei Verfehlungen gegen derartige Vorschriften von Polizeiverordnungen muß aber die Strafe aus den einschlägigen Strafbestimmungen des Nahrungsmittelgesetzes festgesetzt werden, weil § 73 des Strafgesetzbuches für das Deutsche Reich vom 15. Mai 1871 bestimmt, daß, wenn eine und dieselbe Handlung mehrere Strafgesetze verletzt, nur dasjenige Gesetz zur Anwendung kommt, welches die schwerste Strafe, und bei ungleichen Strafarten dasjenige Gesetz, welches die schwerste Strafart androht. In diesen Fällen hat also der Verurteilte auch die Kosten der Untersuchung zu tragen. Dasselbe gilt selbstverständlich bei Zuwiderhandlungen gegen Kaiserliche Verordnungen, die auf Grund des Nahrungsmittelgesetzes erlassen worden sind, weil sie einen Bestandteil dieses Gesetzes bilden und weil daher auch Verfehlungen gegen sie unter die Strafbestimmungen (§ 8) dieses Gesetzes fallen.

Wird ferner in einem Vergehen gegen das Nahrungsmittelgesetz von den Gerichten gleichzeitig Betrug, also ein Vergehen gegen § 263 St.G.B. erblickt, so werden durch dieselbe Tat zwei Gesetze verletzt. In diesem Fall muß zwar gemäß

/

§ 73 St.G.B. (s. oben) die Strafe aus dem Strafgesetzbuch festgesetzt werden, während die Kostenfrage hinsichtlich der polizeilichen Untersuchungsgebühren zweifelsfrei nach § 16 Abs. 4 des Nahrungsmittelgesetzes zu entscheiden ist.

Schwierig wird aber die Kostenfrage, sobald lediglich eine Übertretung des § 367[7] St.G.B. und nicht gleichzeitig eine Verfehlung gegen das Nahrungsmittelgesetz angenommen wird. Beispiel: Ein Schlächtermeister hält verdorbenes, aber nicht gesundheitsschädliches Fleisch ohne Kennzeichnung, also nicht „unter einer zur Täuschung geeigneten Bezeichnung" feil. Er verstößt also lediglich gegen § 367[7] St.G.B., obwohl das Fleisch verdorben und nicht etwa nur minderwertig ist. Die Gerichte pflegen in diesen Fällen vielfach, wenn nicht in der Regel, die durch die polizeiliche Untersuchung erwachsenen Kosten nicht gemäß § 16 Abs. 4 des Nahrungsmittelgesetzes festzusetzen, weil sie der Ansicht sind, daß eine derartige Festsetzung zu Lasten des Verurteilten nur bei Zuwiderhandlungen gegen das Nahrungsmittelgesetz und seine Nebengesetze, soweit diese den § 16 des Nahrungsmittelgesetzes in sich aufgenommen haben, zulässig sei. Liest man das Gesetz, so erscheint diese Auffassung als berechtigt. Denn die übrigen Absätze desselben § 16 (also Abs. 1—3) behandeln zweifellos nur Fragen aus diesem Gesetz. Der Gesetzgeber hatte aber später, als er den Absatz 4 einfügte, die Absicht, die in ihm enthaltenen Bestimmungen auch auf das Strafgesetzbuch auszudehnen. Diese Absicht kommt zwar im Gesetze selbst nicht besonders zum Ausdruck, ergibt sich aber aus der mehrerwähnten Begründung des Gesetzes vom 29. Juni 1887, in der es ausdrücklich an der einschlägigen Stelle (Abs. 7) heißt: „Dabei soll es auch keinen Unterschied machen, ob die Verurteilung auf eine spezielle Vorschrift des Nahrungsmittelgesetzes oder auf eine allgemeine Strafbestimmung des Strafgesetzbuches gegründet worden ist." Hiernach ergibt sich, daß auch bei Verurteilungen aus § 367[7] sowie aus § 263, eventuell auch aus §§ 229 und 324 St.G.B. die durch die polizeiliche Untersuchung erwachsenen Kosten nach § 16 Abs. 4 des Nahrungsmittelgesetzes festzusetzen sind. Mögen auch die Gerichte nicht schlechthin an die Motive zu den Gesetzen gebunden sein, so pflegen sie doch, namentlich in den höheren Instanzen, auf die Motive zurückzugreifen, um den Willen des Gesetzgebers zu ergründen. Klarer wie hier kann aber der Wille des Gesetzgebers kaum zum Ausdruck kommen.

Die Beschwerde-Strafkammer des Landgerichtes zu Aachen geht noch weiter, indem sie ausführt: „Was aber von einer Verurteilung auf Grund einer Bestimmung des Strafgesetzbuches gilt, muß auch von einer Verurteilung auf Grund einer rechtsgültigen Polizeiverordnung gelten. — Hieraus ergibt sich, daß auch hier, wo die polizeiliche Untersuchung nicht zu einer Verurteilung auf Grund des Nahrungsmittelgesetzes, sondern zu einer solchen auf Grund der Polizeiverordnung vom 5. Oktober 1902 geführt hat, die Kosten der polizeilichen Untersuchung von dem Verurteilten zu ersetzen sind."

Diesen Schluß vermag ich nicht zu ziehen, weil ich für ihn keinerlei Unterlagen in den Motiven zum Gesetz finden kann. Ich bin vielmehr der Ansicht, daß der Gesetzgeber nicht unabsichtlich neben dem Nahrungsmittelgesetz nur noch das Strafgesetzbuch erwähnt und im Auge gehabt hat. Zu dieser Auffassung berechtigt m. E. der Inhalt des letzten Absatzes der Begründung des Gesetzes vom 29. Juni 1887, in dem es heißt:

„Es erscheint zweckmäßig, die neue Vorschrift auch in Beziehung auf alle diejenigen Spezialgesetze zur Anwendung zu bringen, welche sich an das Nahrungsmittelgesetz anschließen und dazu bestimmt sind, einzelne Zweige des Verkehrs mit Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen einer näheren Regelung zu unterwerfen. Um dies bezüglich der Gesetzentwürfe über den Verkehr mit Kunstbutter und über den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen zu erreichen, ist die neue Vorschrift dem § 16 des Nahrungsmittelgesetzes angeschlossen, welcher in jenen Entwürfen auf die in demselben geregelten Gebiete für anwendbar erklärt ist. Bei etwaigen späteren Gesetzen ähnlichen Inhaltes wird auf eine gleiche Bestimmung Bedacht zu nehmen sein."

Wäre also der Gesetzgeber der Ansicht gewesen, dem § 16 Abs. 4 komme ohne weiteres die weiteste allgemeine Gültigkeit zu, so wäre der angezogene Abschnitt der Begründung überflüssig gewesen. Der Gesetzgeber hat aber sogar, um die Anwendbarkeit des § 16 Abs. 4 auch hinsichtlich der Spezialgesetze „zu erreichen", in diese Gesetze besondere Bestimmungen aufgenommen. Hieraus ergibt sich m. E. überzeugend, daß § 16 Abs. 4 des Nahrungsmittelgesetzes bei Polizeiverordnungen nicht schlechthin anwendbar ist. Es würde zudem das Reichsgesetz ohne eingehende Begründung in bestehende und noch zu erlassende landesrechtliche Verordnungen eingreifen.

In die später erlassenen, zurzeit noch gültigen Nebengesetze sind die Bestimmungen des § 16 Abs. 4 des Nahrungsmittelgesetzes übernommen worden. Ausnahmen bilden lediglich die Gesetze, die einen steuerfiskalischen Charakter besitzen (Süßstoffgesetz vom 7. Juli 1902, Brausteuergesetz vom 3. Juni 1906).

Schließen wir hiermit die Erörterung der Anwendbarkeit des § 16 Abs. 4 des Nahrungsmittelgesetzes bei Verfehlungen gegen andere Gesetze und Verordnungen und fahren wir fort in seiner Auslegung.

Dem Verurteilten sollen die einschlägigen Kosten weiter nur dann zur Last fallen, sofern eine rechtskräftige strafrechtliche Verurteilung eintritt. Sie sollen alsdann mit den Kosten des gerichtlichen Verfahrens festzusetzen und einzuziehen sein.

Selbstverständlich ist eine rechtskräftige gerichtliche Verurteilung, die lediglich auf Grund einer Polizeiverordnung erfolgt ist, ebenfalls eine strafrechtliche Verurteilung. Es fehlen aber für sie die oben erörterten Voraussetzungen der Anwendbarkeit des § 16 Abs. 4 des Nahrungsmittelgesetzes hinsichtlich der Kosten.

Nicht anwendbar ist ferner § 16 Abs. 4 des Nahrungsmittelgesetzes in polizeilichen Strafverfügungen (Strafbefehle kann bekanntlich nicht der Polizeiverwalter, sondern nur der Amtsrichter festsetzen). Ganz abgesehen davon, daß bei polizeilichen Strafverfügungen überhaupt kein gerichtliches Verfahren stattfindet, in dem die Festsetzung und Einziehung der Kosten erfolgen könnte, erlangt die polizeiliche Strafverfügung auch niemals den Charakter einer rechtskräftigen strafrechtlichen Verurteilung. Sie wird überhaupt nicht „rechtskräftig", sondern nur „vollstreckbar", wenn nicht binnen einer Woche nach ihrer Bekanntmachung gemäß der Strafprozeßordnung (Sechtes Buch) Antrag auf gerichtliche Entscheidung gestellt wird. Noch weniger ist die polizeiliche „Verfügung" ein strafgerichtliches „Urteil". Soweit kann also § 16 Abs. 4 des Nahrungsmittelgesetzes auf polizeiliche Strafverfügungen nicht ausgedehnt werden. Anders verhält es sich mit amtsrichterlichen Strafbefehlen. Sie erlangen nach § 450 St.P.O., falls nicht gegen sie rechtzeitig Einspruch erhoben worden ist, die Wirkung eines rechtskräftigen Urteils. Mithin greifen bei der Festsetzung amtsrichterlicher Strafbefehle die Bestimmungen des § 16 Abs. 4 des Nahrungs-

mittelgesetzes bei einschlägigen Übertretungen des Nahrungsmittelgesetzes, seiner Nebengesetze und des Strafgesetzbuches genau so Platz, wie bei Verurteilungen durch die Gerichte. Die Polizeibehörden können sich aber trotzdem hinsichtlich der ihnen durch technische Untersuchungen der Nahrungs- und Genußmittel sowie Gebrauchsgegenstände erwachsenen Kosten auch bei „Übertretungen" der vorerwähnten gesetzlichen Bestimmungen schadlos halten („Vergehen" dürfen sie bekanntlich überhaupt nicht durch Strafverfügung ahnden). Denn die einschlägigen Landesgesetze verleihen ihnen nur die „Befugnis", aber legen ihnen nicht die Verpflichtung auf, polizeiliche Strafverfügungen wegen Übertretungen zu erlassen. Der Polizeiverwalter hat sich ferner sogar des Erlasses einer Strafverfügung zu enthalten, wenn er die Anwendung eines seine Kompetenz überschreitenden Strafmaßes für angezeigt erachtet; auch ist er berechtigt, die Verfolgung dem Amtsanwalt zu überlassen, wenn er dies aus besonderen Gründen für angemessen erachtet. Er ist also bei den hier in Betracht kommenden Übertretungen bedenkenfrei berechtigt, die Strafverfolgung der Amtsanwaltschaft zu überlassen, weil der Gesetzgeber mit der Schaffung des Absatzes 4 im § 16 des Nahrungsmittelgesetzes bezweckte, bei Verfehlungen gegen die einschlägigen gesetzlichen Bestimmungen den Verurteilten die durch die polizeiliche Untersuchung der im § 1 des Nahrungsmittelgesetzes bezeichneten Gegenstände erwachsenen Kosten zur Last zu legen.

Bemerkt sei am Schlusse dieses Abschnittes noch, daß nach der Judikatur aus der Fassung der gesetzlichen Bestimmungen über die durch die polizeiliche Untersuchung erwachsenen Kosten (§ 16 Abs. 4 des Nahrungsmittelgesetzes und §§ 161, 497 St.P.O.) folgt, daß diese Kosten „ohne Einschränkung" dem Verurteilten aufzuerlegen sind, sodaß er sie auch selbst dann zu tragen hat, wenn sie zur zweckentsprechenden Verfolgung der Straftat nicht erforderlich waren. Auch ist die Auferlegung der Kosten im Sinne des § 16 Abs. 4 nicht dem Ermessen des Gerichts überlassen, sondern diese Kosten „sind" festzusetzen und einzuziehen.

II.

Es bleibt nunmehr noch die Frage zu erörtern, welche Geldstrafen den Kassen zustehen, die die Kosten der Unterhaltung öffentlicher Anstalten zur technischen Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln tragen.

§ 17 des Nahrungsmittelgesetzes, der diese Materie regelt, lautet:

„Besteht für den Ort der Tat eine öffentliche Anstalt zur technischen Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln, so fallen die auf Grund dieses Gesetzes auferlegten Geldstrafen, soweit dieselben dem Staate zustehen, der Kasse zu, welche die Kosten der Unterhaltung der Anstalt trägt."

Die Motive zum Gesetz führen zur Begründung dieser Bestimmung unter anderem folgendes aus:

„Um die dringend erforderliche Errichtung (öffentlicher technischer Untersuchungsstationen) zu fördern, will der Entwurf, einer von der erwähnten Kommission — die vom Kaiserlichen Gesundheitsamte berufen worden war — gegebenen Anregung folgend, die Geldstrafen, welche auf Grund dieses Gesetzes ausgesprochen werden, denjenigen Kommunen, Verbänden, kurz demjenigen zuwenden, der die Kosten der Unterhaltung einer solchen Anstalt trägt, vorausgesetzt, daß diese den Charakter einer öffentlichen (also nicht durch einen Privatmann oder durch einen Verein errichteten) Anstalt hat. Dies soll sich aber nur auf die Geldstrafen beziehen, welche dem Staate zustehen. Die durch polizeiliche Strafverfügung festgesetzten Strafen fließen meistens in die Kassen derjenigen Gemeinden bezw. Verbände,

welche die Kosten der örtlichen Polizeiverwaltung zu tragen haben, und es liegt kein Grund vor, diese Strafgelder namentlich den kleineren Gemeinden zu entziehen."

Analysieren wir nunmehr den § 17. Bereits Fr. Meyer und C. Finkelnburg, die sich hervorragende Verdienste um die Bearbeitung des Nahrungsmittelgesetzes erworben haben, führen in ihrem im Jahre 1880 herausgegebenen Erläuterungen zum Nahrungsmittelgesetz aus, daß unter öffentlichen Anstalten die vom Staate oder von Städten und anderen öffentlichen Verbänden (Kreisen, Provinzen u. s. w.) errichteten Anstalten zu verstehen seien. Derartige Anstalten hat auch zweifellos die oben erwähnte vom Kaiserlichen Gesundheitsamte seinerzeit berufene Kommission im Auge gehabt.

Eine derartige Anstalt muß zunächst „für" den Ort der Tat bestehen, wenn § 17 Anwendung finden soll. Die Anstalt braucht sich also nicht „am" Ort der Tat zu befinden. Der Gesetzgeber hatte bereits im Auge, daß vielfach Anstalten nur dann lebensfähig sein würden, wenn sie für größere Bezirke als öffentliche Anstalten errichtet werden. Nun braucht aber bei Vergehen gegen das Nahrungsmittelgesetz nicht nur „ein" Ort der Tat in Betracht zu kommen. Verfälscht z. B. jemand in Berlin zum Zweck der Täuschung im Handel und Verkehr Butter und verkauft demnächst diese verfälschte Butter in Spandau, so liegen zwei selbständige Handlungen vor. Setzt nun später das Gericht für jede dieser Handlungen eine besondere Geldstrafe fest und zieht alsdann beide Strafen zusammen, wobei bei Geldstrafen ihrem vollen Betrage nach zu erkennen ist (§ 78 St.G.B.), so ist die Gesamtstrafe ihren Anteilen entsprechend auf die Kassen zu verteilen, die die für Berlin und Spandau zuständigen öffentlichen Anstalten unterhalten. Nimmt jedoch das Gericht nur eine selbständige Handlung an, indem es von der Erwägung ausgeht, der Beschuldigte habe bereits bei der Verfälschung in Berlin den Entschluß gefaßt, die verfälschte Butter demnächst in Spandau zu verkaufen und wirft es daher aus § 10 No. 1 und No. 2 nur eine Strafe aus — was nach der Judikatur bedenklich sein soll —, so würde später, sobald das Urteil rechtskräftig geworden ist, die Strafe zur Hälfte der einen, zur anderen Hälfte der anderen Kasse zustehen. Erfolgt aber z. B. nur aus § 10 No. 1 des Nahrungsmittelgesetzes eine Verurteilung, so kommt als Ort der Tat in der Regel nur eine Gemeinde in Betracht.

Bei der Überweisung der Geldstrafen kommt es also nicht darauf an, welche Anstalt die gesetzwidrige Ware untersucht oder beanstandet hat, sondern allein darauf, welche Feststellung hinsichtlich des Tatortes in dem Urteil getroffen worden ist. Diese Feststellungen müssen also bei der Entscheidung der Kostenfrage geprüft werden. Es ist überhaupt nicht einmal erforderlich, daß eine öffentliche Anstalt in dem Verfahren tätig gewesen ist.

Ferner kommen nur Geldstrafen in Betracht, die „auf Grund dieses Gesetzes" auferlegt worden sind. Mithin handelt es sich nur um die Geldstrafen, die aus dem Nahrungsmittelgesetz und einem derjenigen Nebengesetze des Nahrungsmittelgesetzes festgesetzt worden sind, welche die Bestimmungen des § 17 des Nahrungsmittelgesetzes in sich aufgenommen haben. Geldstrafen, die wegen einschlägiger Handlungen aus dem Strafgesetzbuch (§§ 229, 263, 324, 367 ^{7}) oder einer Polizeiverordnung erkannt worden sind, fließen mithin nicht in die betreffenden Kassen. Hier sind aber wieder die schon zuvor eingehender erörterten Bestimmungen des § 73 des Strafgesetzbuches zu beachten. Denn verstößt jemand z. B. durch dieselbe Tat gegen eine Polizeiverordnung, gegen § 367 ^{7} St.G.B. und gegen das Nahrungsmittel-

gesetz, so muß das Nahrungsmittelgesetz als dasjenige, welches die schwerste Strafe und die schwerste Strafart androht, zur Anwendung kommen. Andererseits muß z. B. bei einer Konkurrenz zwischen dem Nahrungsmittelgesetz und § 263 des Strafgesetzbuches (Betrug) die Festsetzung der Strafe aus dem Strafgesetzbuch erfolgen. Die Verhältnisse liegen hier also nicht so wie bei § 16 Abs. 4 des Nahrungsmittelgesetzes hinsichtlich der Kosten.

Ferner bekommen die Kassen, welche öffentliche Anstalten unterhalten, nur die Geldstrafen, die nach § 17 des Nahrungsmittelgesetzes dem Staate zustehen. Es sind dies die Geldstrafen, die durch amtsrichterlichen Strafbefehl oder durch gerichtliches Urteil auf Grund des Nahrungsmittelgesetzes und seiner hier einschlägigen Nebengesetze verhängt werden. Nicht in Betracht kommen aber die durch polizeiliche Strafverfügung wegen einschlägiger Übertretungen auferlegten Geldstrafen. Diese sollen nach den Motiven denjenigen Gemeinden oder Gemeindeverbänden belassen werden, welche die Kosten der Ortspolizeiverwaltung zu tragen haben. — Als die Motive geschrieben wurden, dachte man noch nicht an § 16 Abs. 4 des Gesetzes. Heute werden die Ortspolizeiverwaltungen in allen den hier einschlägigen Fällen kein Interesse mehr an dem Erlaß polizeilicher Strafverfügungen haben, in denen technische Untersuchungen veranlaßt wurden und in denen sie daher durch die Abgabe der Sache an die Amtsanwaltschaft die Möglichkeit haben, sich hinsichtlich der ihnen durch die technische Untersuchung der Proben erwachsenen nicht unerheblichen Kosten schadlos zu halten. Ich nehme nach dieser Richtung auf meine Ausführungen über § 16 Abs. 4 Bezug. Die Fälle, in denen heute die Polizeiverwalter allein noch ein Interesse am Erlaß polizeilicher Strafverfügungen haben können, sind solche, in denen lediglich eine formale, durch einen Beamten der Polizei festgestellte Verletzung einer einschlägigen Gesetzesvorschrift in Betracht kommt, also z. B. die Feststellung, daß in einer Margarinehandlung der vorgeschriebene Aushang „Verkauf von Margarine" fehlt. Im Interesse einer geordneten Nahrungsmittelkontrolle dürfte es sich aber empfehlen, daß die Polizeibehörden grundsätzlich davon Abstand nehmen, auf Grund des Nahrungsmittelgesetzes und der im Anschluß an dieses erlassenen Sondergesetze polizeiliche Strafverfügungen festzusetzen. Anders liegt es bei Verfehlungen gegen solche Vorschriften in Polizeiverordnungen über den Verkehr mit Lebensmitteln, die nicht gleichzeitig unter die genannten Gesetze sowie unter § 367 [7] des Strafgesetzbuches fallen. Denn wollten die Polizeiverwalter auch bei derartigen Übertretungen polizeilicher Verordnungen die Strafverfolgung der Amtsanwaltschaft überlassen, so würden ihren Gemeinden die betreffenden Geldstrafen verloren gehen, weil alle durch richterlichen Strafbefehl oder durch Urteil verhängten Geldstrafen, auch wenn sie aus einer Polizeiverordnung festgesetzt worden sind, dem Staate und nicht der Gemeinde zustehen.

Zum Schluß will ich der Übersicht wegen kurz die Gesetze zusammenstellen, auf die § 16 Abs. 4 und § 17 des Nahrungsmittelgesetzes Anwendung zu finden haben.

a) § 16 Abs. 4 des Nahrungsmittelgesetzes:

1. Strafgesetzbuch für das Deutsche Reich vom 15. Mai 1871 einschl. der später gesetzlich veranlaßten Abänderungen, auch in Verbindung mit landesrechtlichen Verordnungen (Polizeiverordnungen), soweit dieselbe Tat durch diese mit Strafe bedroht wird. In Betracht kommen beim Strafgesetzbuch §§ 229, 263, 324 und 367.
2. Reichsgesetz vom 14. Mai 1879, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen, sowie die auf Grund dieses

Gesetzes erlassenen Kaiserlichen Verordnungen vom 24. Februar 1882, betr. das gewerbsmäßige Verkaufen und Feilhalten von Petroleum, und vom 1. Februar 1891, betr. das Verbot von Maschinen zur Herstellung künstlicher Kaffeebohnen, und endlich auch in Verbindung mit dem Süßstoffgesetz vom 7. Juli 1902, dem Brausteuergesetz vom 3. Juni 1906 und landesrechtlichen Verordnungen (Polizeiverordnungen), soweit diese Gesetze und Verordnungen dieselbe Tat mit Strafe bedrohen.

3. Reichsgesetz vom 25. Juni 1887, betr. den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen.
4. Reichsgesetz vom 25. Juli 1887, betr. die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen.
5. Reichsgesetz vom 15. Juni 1897, betr. den Verkehr mit Butter, Käse, Schmalz und deren Ersatzmitteln.
6. Reichsgesetz vom 24. Mai 1901 betreffend den Verkehr mit Wein, weinhaltigen und weinähnlichen Getränken.
7. Reichsgesetz vom 3. Juni 1900 betr. die Schlachtvieh- und Fleischbeschau.

b) § 17 des Nahrungsmittelgesetzes:

1. Reichsgesetz vom 14. Mai 1879 und die auf Grund dieses Gesetzes erlassenen kaiserlichen Verordnungen (s. oben unter a 2) auch in Verbindung mit anderen Gesetzen und Verordnungen, sobald die Strafe gemäß § 73 St.-G.-B. aus dem Nahrungsmittelgesetz festgesetzt ist.
2. Die oben unter a 3—6 aufgeführten Gesetze.

—

Anhang.

Reichstag.
7. Legislatur-Periode. I. Session 1887.

Berlin, den 11. Mai 1887.

Im Namen Seiner Majestät des Kaisers beehrt sich der Unterzeichnete, den beiliegenden Entwurf eines Gesetzes. betreffend die Abänderung des Gesetzes über den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen vom 14. Mai 1879 (Reichs-Gesetzbl. S. 145), nebst Begründung, wie solcher vom Bundesrath beschlossen worden, dem Reichstag zur verfassungsmäßigen Beschlußnahme vorzulegen.

Der Stellvertreter des Reichskanzlers.
gez. v. Boetticher.

An den Reichstag.

Entwurf eines Gesetzes,
betreffend die Abänderung des Gesetzes über den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen vom 14. Mai 1879 (Reichs-Gesetzbl. S. 145).

Wir, Wilhelm, von Gottes Gnaden Deutscher Kaiser, König von Preußen etc. verordnen im Namen des Reichs, nach erfolgter Zustimmung des Bundesraths und des Reichstags, was folgt:

Der § 16 des Gesetzes, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen, vom 14. Mai 1879 (Reichs-Gesetzbl. S. 145) erhält folgenden Zusatz:

Sofern infolge polizeilicher Untersuchung von Gegenständen der im § 1 bezeichneten Art eine rechtskräftige strafrechtliche Verurteilung eintritt, fallen dem Verurteilten die durch

die polizeiliche Untersuchung erwachsenen Kosten zur Last. Dieselben sind zugleich mit den Kosten des gerichtlichen Verfahrens festzusetzen und einzuziehen.

Urkundlich etc. Gegeben etc.

Begründung.

Nach § 2 des Reichsgesetzes, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen, vom 14. Mai 1879 (Reichsgesetzbl. S. 145) sind die Polizeibehörden befugt, von feilgehaltenen Nahrungsmitteln und Genußmitteln, Spielwaren, Tapeten, Farben, Eß-, Trink-, Kochgeschirren, Petroleumvorräten Proben entnehmen und behufs Feststellung einer nach Maßgabe der §§ 10 ff. des Gesetzes strafrechtlich zu ahndenden verfälschten beziehungsweise gemeinschädlichen Beschaffenheit derselben untersuchen zu lassen.

Bezüglich der Frage, wem die durch solche Untersuchungen erwachsenden Ausgaben zur Last fallen, ist eine besondere Gesetzesbestimmung nicht getroffen. Von den beteiligten Behörden ist teilweise angenommen, daß die fraglichen Ausgaben in Fällen eines durch die Ergebnisse der polizeilichen Untersuchung veranlaßten strafgerichtlichen Verfahrens den im § 497 der Strafprozeßordnung vom 1. Februar 1877 vorgesehenen, durch die Vorbereitung der öffentlichen Klage entstehenden Kosten beizuzählen seien; in einem neuerlich zur Kenntnis gekommenen Falle sind auf diese Annahme Vereinbarungen einer Gerichtsbehörde mit einer Polizeibehörde gegründet, wonach im Falle der Verurteilung des Angeklagten die Kosten der polizeilichen Untersuchung zugleich mit den gerichtlichen Kosten des Strafverfahrens in Rechnung gestellt, von dem Verurteilten gerichtsseitig beigetrieben und an die Polizeibehörde abgeführt wurden.

Von anderer Seite wird dagegen die Auffassung vertreten, daß nach dem Zusammenhange, in welchem der § 497 in dem von den Kosten des Verfahrens handelnden Abschnitte der Strafprozeßordnung auftritt, unter den durch die Vorbereitung der öffentlichen Klage im Sinne jenes Paragraphen entstehenden Kosten immer nur Kosten innerhalb eines bestimmten von dem Gerichte oder der Staatsanwaltschaft veranlaßten Verfahrens verstanden werden können.

Ein Bedürfnis, diese Frage, welche auch auf anderen Gebieten der Strafrechtspflege hervortreten kann, auf dem Wege der Gesetzgebung allgemein zu entscheiden, hat sich bisher nicht geltend gemacht. Wohl aber erheischt es das öffentliche Interesse, auf dem Gebiete der Nahrungsmittelfälschung eine zweifelsfreie Rechtslage zu schaffen Jene Zweifel haben in einzelnen Bundesstaaten nach Lage der landesgesetzlichen Vorschriften dazu geführt, die in Rede stehenden Kosten ohne Rücksicht auf den Ausgang der strafrechtlichen Untersuchung als sächliche Kosten der örtlichen Polizeiverwaltung zu behandeln und demgemäß den zur Tragung dieser letzteren verpflichteten Verbänden aufzuerlegen. Dies kann indes als ein erwünschter Zustand nicht betrachtet werden.

Eine wirksame Handhabung des Gesetzes, betr. den Verkehr mit Nahrungsmitteln etc. vom 14. Mai 1879 erscheint vor allem von scharfer Kontrolle und energischem Eingreifen der örtlichen Polizeibehörde abhängig. Ein solches Eingreifen aber wird, da die Ortspolizeiverwaltung meist für Rechnung der Gemeinden von den Gemeindebehörden zu führen ist, nicht selten durch die Erwägung gehemmt werden, daß die verhältnismäßig beträchtlichen Kosten der sachverständigen Konstatierung eines verbotswidrigen Zustandes von Nahrungsmitteln etc. eine jedesmalige Belastung der Gemeinde involvieren. Es wird diese Rücksicht leicht dahin führen. ein polizeiliches Vorgehen gegen das Feilhalten verdächtiger Nahrungsmittel etc., wenn nicht überhaupt zu unterlassen, so doch auf einer Anzeige bei der zuständigen Staatsanwaltschaft zu beschränken und abzuwarten, ob etwa seitens der letzteren nach Maßgabe des § 159 der Strafprozeßordnung zur Herbeiführung einer polizeilichen Untersuchung Auftrag erteilt wird. Geschieht letzteres, so bildet die auf Grund desselben von der Polizeibehörde alsdann veranlaßte sachverständige Untersuchung ohne Zweifel einen Teil des auf Vorbereitung einer öffentlichen Klage abzielenden Verfahrens und sind die Kosten der Untersuchung nach eventueller strafrechtlicher Verurteilung des schuldigen Verkäufers gemäß § 497 der Strafprozeßordnung von dem letzteren zu tragen. Es ergibt sich aber aus der Natur der Sache, daß das Gesetz vom 14. Mai 1879 ein sofortiges Einschreiten auf frischer Tat zur wesentlichen Voraussetzung hat, und daß der Zweck des Gesetzes auf dem angegebenen, von zeitraubenden Korrespondenzen abhängigen Wege nur in mangelhafter Weise erreicht werden kann.

Auch vom Standpunkte der Billigkeit erscheint es nicht gerechtfertigt, daß die Kosten der fraglichen polizeilichen Untersuchungen je nach dem zufälligen Umstande, ob die Untersuchung von der Polizeibehörde aus eigener Initiative oder infolge Auftrages der Staatsanwaltschaft bewirkt worden ist, aus öffentlichen Fonds oder aber von dem Schuldigen getragen werden sollen.

Zur Beseitigung der hervorgetretenen Zweifel bestimmt der vorliegende Entwurf, daß die fraglichen Kosten dem Verurteilten zur Last fallen, und zwar ist das entscheidende Moment in den Umstand gelegt, daß die polizeiliche Untersuchung, auch wenn sie zunächst nicht

zum Zwecke der Vorbereitung einer öffentlichen Klage vorgenommen worden ist, zu einer solchen geführt und zur Erzielung einer Verurteilung mitgewirkt hat. Dabei soll es auch keinen Unterschied machen, ob die Verurteilung auf eine spezielle Vorschrift des Nahrungsmittelgesetzes oder auf eine allgemeine Strafbestimmung des Strafgesetzbuches gegründet worden ist.

Die Festsetzung und Einziehung der in den Fällen des Entwurfs zu erstattenden Kosten polizeilicher Untersuchungen wird am einfachsten und zweckmäßigsten zugleich mit der Festsetzung und Einziehung der Kosten des gerichtlichen Untersuchungsverfahrens erfolgen.

Falls das Ergebnis der polizeilichen Untersuchung eine strafgerichtliche Verurteilung nicht zur Folge hat, oder die betreffenden polizeilichen Untersuchungskosten von dem Verurteilten nicht erlangt werden können, sind dieselben nach den bisherigen Vorschriften zu behandeln.

Es erscheint zweckmäßig, die neue Vorschrift auch in Beziehung auf alle diejenigen Spezialgesetze zur Anwendung zu bringen, welche sich an das Nahrungsmittelgesetz anschließen und dazu bestimmt sind, einzelne Zweige des Verkehrs mit Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen einer näheren Regelung zu unterwerfen. Um dies bezüglich der Gesetzentwürfe über den Verkehr mit Kunstbutter und über den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen zu erreichen, ist die neue Vorschrift dem § 16 des Nahrungsmittelgesetzes angeschlossen, welcher in jenen Entwürfen auf die in denselben geregelten Gebiete für anwendbar erklärt ist. Bei etwaigen späteren Gesetzen ähnlichen Inhalts wird auf eine gleiche Bestimmung Bedacht zu nehmen sein.

Gesetze, Gesetz-Entwürfe, Verordnungen u. s. w., Gerichts-Entscheidungen.

Allgemeines.

Deutsches Reich. Rechtsprechung. Zusammenstellung der im Jahre 1906 von deutschen Gerichten wegen Verbrechen und Vergehen gegen die Reichsgesetze betr. den Verkehr mit Nahrungsmitteln usw. Verurteilten. (Vierteljahreshefte zur Statistik des Deutschen Reichs. 16. Jahrgang, 1907, S. 263 ff.)

Bezeichnung der Art der strafbaren Handlung unter Angabe der betreffenden Paragraphen der Reichsgesetze	Von deutschen Gerichten Verurteilte im Jahre 1906
I. Nahrungsmittelfälschung zum Zwecke der Täuschung im Handel und Verkehr, Verkauf von gefälschten Nahrungsmitteln unter Verschweigung der Fälschung oder Feilhaltung solcher unter täuschender Bezeichnung, § 10 des Gesetzes, betr. den Verkehr mit Nahrungsmitteln u. s. w., vom 14. Mai 1879, ergänzt durch §§ 3 bis 6 des Gesetzes über den Verkehr mit Wein vom 20. April 1892 (jetzt § 2 des Gesetzes vom 24. Mai 1901 [1. Oktober 1901]), ferner bis 1902 einschließlich ergänzt durch § 2 des Gesetzes über den Verkehr mit künstlichen Süßstoffen vom. 6. Juli 1898	2995
II. Vorsätzliches Herstellen oder Inverkehrbringen gesundheitsschädlicher Nahrungsmittel, Genußmittel oder Gebrauchsgegenstände, § 12 des Nahrungsmittelgesetzes	118
III. Vorsätzliches Herstellen oder Inverkehrbringen solcher gesundheitsschädlicher Nahrungsmittel, Genußmittel oder Gebrauchsgegenstände, welche die Gesundheit zu zerstören geeignet sind, § 13 desselben Gesetzes	--
IV. Fahrlässiges Herstellen oder Inverkehrbringen gesundheitsschädlicher Nahrungsmittel, Genußmittel oder Gebrauchsgegenstände, § 14 desselben Gesetzes	348

Bezeichnung der Art der strafbaren Handlung unter Angabe der betreffenden Paragraphen der Reichsgesetze	Von deutschen Gerichten Verurteilte im Jahre 1906
V. Gewerbsmäßige Herstellung oder Nachmachung von Wein unter Verwendung eines zur Verhütung von Täuschungen verbotenen Zusatzes, Verkauf oder Feilhaltung von derart hergestelltem Wein, § 13 in Verbindung mit §§ 3, 5 des Gesetzes über den Verkehr mit Wein vom 24. Mai 1901 (1. Oktober 1901)	53
VI. Verkauf oder Feilhalten von gezuckertem Wein unter täuschender Bezeichnung, § 7 No. 2 des Gesetzes über den Verkehr mit Wein vom 20. April 1892, abgeändert durch § 13 in Verbindung mit § 4 des Gesetzes vom 24. Mai 1901	8
VII. Vorsätzliche Zuwiderhandlungen gegen die Vorschriften über die Freihaltung des Weines von gesundheitsschädlichen Stoffen, § 7 No. 1 des Gesetzes über den Verkehr mit Wein vom 20. April 1892, abgeändert durch § 13 in Verbindung mit §§ 7, 8 des Gesetzes vom 24. Mai 1901 (1. Oktober 1901)	27
VIII. Unbefugte Mitteilung oder Nachahmung von Betriebsgeheimnissen u. s. w. der Weinfabrikation oder des Weinhandels durch die revidierenden Sachverständigen, § 14 des Gesetzes über den Verkehr mit Wein u. s. w. vom 24. Mai 1901 (1. Oktober 1901)	1
IX. Herstellung von Mischbutter zum Zweck der Täuschung im Handel und Verkehr, gewerbsmäßiges Inverkehrbringen von Mischbutter, Herstellung oder Inverkehrbringen von Margarine ohne den vorgeschriebenen Zusatz, § 14 des Gesetzes, betr. den Verkehr mit Butter, Käse, Schmalz und deren Ersatzmitteln, vom 15. Juni 1897	27
X. Wiederholte Zuwiderhandlungen gegen polizeiliche Vorschriften über den Verkehr mit Butter, Käse u. s. w., § 5 Abs. 2 des Gesetzes vom 12. Juli 1887, ersetzt durch § 18 Abs. 2 des Gesetzes vom 15. Juni 1897	102
XI. Unbefugte Offenbarung von Betriebsgeheimnissen oder Nachahmung geheimgehaltener Betriebseinrichtungen oder Betriebsweisen der Margarinefabrikation durch die Beauftragten der Polizeibehörde, § 15 des Gesetzes, betr. den Verkehr mit Butter, Käse, Schmalz u. s. w., vom 15. Juni 1897	—
XII. Vorsätzliche Zuwiderhandlungen gegen die Vorschriften über den Verkehr mit künstlichen Süßstoffen, § 4 Abs. 1 des Gesetzes über den Verkehr mit künstlichen Süßstoffen vom 6. Juli 1898, jetzt § 7 Abs. 1 (§ 8 Abs. 1) des Gesetzes vom 7. Juli 1902 (1. April 1903) .	78
XIII. Vorsätzliches Inverkehrbringen von untauglichem oder nur bedingt tauglichem Fleisch als Nahrungs- oder Genußmittel für Menschen oder ohne Einhaltung der von der Polizeibehörde angeordneten Sicherungsmaßregeln, §§ 9, 10, § 26 No. 1 des Gesetzes, betr. die Schlachtvieh- und Fleischbeschau, vom 3. Juni 1900 (1. April 1903)	101
XIV. Vorsätzliche Anwendung von gesundheitsschädlichen Stoffen oder Fabrikationsmethoden bei der gewerbsmäßigen Zubereitung von Fleisch, vorsätzliches Inverkehrbringen von derartig zubereitetem Fleich, § 21, § 26 No. 1 desselben Gesetzes (1. Oktober 1902)	220
XV. Vorsätzliche Einfuhr von Fleischkonserven oder Würsten in das Zollinland, § 12, § 26 No. 1 desselben Gesetzes (1. Oktober 1900)	50

Bezeichnung der Art der strafbaren Handlung unter Angabe der betreffenden Paragraphen der Reichsgesetze	Von deutschen Gerichten Verurteilte im Jahre 1906
XVI. Vorsätzliches Inverkehrbringen von verbotswidrig eingeführten Fleischkonserven oder Würsten oder von Fleisch, das bei der Einfuhr unbrauchbar gemacht worden ist, als Nahrungs- oder Genußmittel für Menschen, § 26 No. 2 desselben Gesetzes	1
XVII. Fälschung der Kennzeichen des Fleischbeschauers, § 26 No. 3 desselben Gesetzes (1. April 1903)	20
XVIII. Fälschung von Schaumweinsteuerzeichen, Gebrauch gefälschter Zeichen, § 22 des Schaumweinsteuergesetzes vom 9. Mai 1902 (1. Juli. 1902)	—
XIX. Verwendung schon einmal verwendeter Schaumweinsteuerzeichen, § 23 desselben Gesetzes	—
Gesamtzahl der Verurteilten	4149
Verbrechen und Vergehen gegen Reichsgesetze überhaupt	533713

K. v. Buchka.

Preußen. Bekanntmachung des Ministeriums der geistlichen, Unterrichts- und Medizinalangelegenheiten vom 27. Mai 1908, betr. die Kommissionen für die Prüfungen der Nahrungsmittelchemiker für die Zeit vom 1. April 1908 bis Ende März 1909. (Deutscher Reichsanzeiger und Königlich Preußischer Staatsanzeiger No. 140 vom 5. Juni 1908.)

Gegenüber der Zusammensetzung der Prüfungskommissionen im Jahre 1907/8 (Z. 1907, 14, 247) sind folgende Veränderungen eingetreten:

A. Vorprüfung.

3. Prüfungskommission an der Kgl. Technischen Hochschule in **Berlin**: Examinator in Botanik ist der Dozent der Botanik Dr. Pilger.

4. Prüfungskommision an der Kgl. Universität in **Bonn**: Vorsitzender ist der Universitätskurator Geh. Regierungsrat Ebbinghaus.

8. Prüfungskommission an der Kgl. Universität in **Halle a. S.**: Examinator in Chemie ist an Stelle des Professors Dr. Vorländer der außerordentliche Professor der Chemie und Abteilungsvorsteher am Chemischen Institut Dr. Schulze; Examinator in Botanik ist der außerordentliche Professor der Botanik Dr. Mez.

10. Prüfungskommission an der Kgl. Universität in **Kiel**: Examinator in Physik ist der ordentliche Professor der Physik Dr. Dieterici.

11. Prüfungskommission an der Kgl. Universität in **Königsberg i. Pr.**: Examinator in Physik ist der ordentliche Professor der Physik Dr. Kaufmann.

13. Prüfungskommission an der Kgl. Universität in **Münster i. W.**: Examinator in Physik ist der ordentliche Professor der Physik Dr. Schmidt.

B. Hauptprüfung.

1 Prüfungskommission in **Aachen**: Examinator an Stelle des Professors Dr. Bredt ist der Vorsteher des Städtischen Nahrungsmittel-Untersuchungsamtes Dr. Schumacher.

3. Prüfungskommission in **Bonn**: Examinator in Botanik ist der außerordentliche Professor der Botanik Dr. Karsten.

4. Prüfungskommission in **Breslau**: Vorsitzender ist der Universitäts-Kuratorialrat Schimmelpfennig.

7. Prüfungskommission in **Halle a. S.**: Examinator in Botanik ist der außerordentliche Professor Dr. Mez.

Freie Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker.

Als **Mitglieder** wurden bis zum 14. Juli vorgeschlagen:

1. Dr. Julius Kortenbach, wissenschaftlicher Hilfsarbeiter am Chemischen Untersuchungsamte Elberfeld,
2. Dr. Gustav Overhoff, Nahrungsmittelchemiker in Remscheid,

} durch Dr. J. Heckmann-Elberfeld.

3. Dr. Oskar Achert, } Nahrungsmittelchemiker an der Staatl. Anstalt zur Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln für den Landespolizeibezirk Berlin, } durch Prof. Dr. A. Juckenack-Berlin.
4. Dr. Adolf Schüler,
5. Dr. Alfred Wirth, Inhaber des Chemischen Laboratoriums in Leipzig, Windmühlenstraße 46, } durch Dr. F. Ammon-Frankfurt a. O.

Der Geschäftsführer: C. Mai.

Literatur.

Dr. Georg Lebbin, öffentlich angestellter und beeidigter Chemiker im Bezirke der Handelskammer zu Berlin und **Dr. Georg Baum**, Rechtsanwalt am Kammergericht zu Berlin: Deutsches Nahrungsmittelrecht für Juristen, Mediziner, Chemiker und Gewerbetreibende. Erster Teil: Handbuch des Nahrungsmittelrechtes. 8°, XI und 555 Seiten. Preis geb. 3 M. Zweiter Teil: Amtliche Untersuchungsmethoden für Chemiker. 8°, 224 Seiten. Preis geb. 3 M. Berlin 1907. J. Guttentag, Verlagsbuchhandlung. — Die Beurteilung der Nahrungs- und Genußmittel erfordert heutzutage neben der unentbehrlichen Kenntnis aller gewerblichen und naturwissenschaftlichen Verhältnisse eine nicht minder gründliche Vertrautheit mit den Rechtsbegriffen und der Judikatur, und es muß daher als durchaus zweckmäßig bezeichnet werden, daß die Verfasser, ein Chemiker und ein Jurist, sich zu gemeinsamer Arbeit vereinigt haben. Wenn sie allerdings in dem Vorworte behaupten, daß mit ihrem Buche zum ersten Male eine systematische Behandlung des Nahrungsmittelrechts erscheine, so kann man über die Berechtigung dieser Behauptung verschiedener Ansicht sein. Möglicherweise werden doch auch die Autoren früherer Werke über den gleichen Gegenstand auf ein gewisses System Anspruch erheben. Immerhin ist der vorliegende Versuch als interessant und für weitere Kreise willkommen zu bezeichnen. Von den drei Abschnitten des ersten Teiles enthält der erste das „Allgemeine Nahrungsmittelrecht", der zweite die Darlegung der „Begriffe des Nahrungsmittelrechts" und der dritte das „Systematische Nahrungsmittelrecht", d. h. die für jedes einzelne Nahrungsmittel in Betracht kommenden Definitionen, beobachtete Abweichungen von der normalen Beschaffenheit und einschlägige gesetzliche Bestimmungen. Den zweiten Teil bildet ein vollständiger und, soweit sich übersehen läßt, richtiger Abdruck der amtlich vorgeschriebenen Untersuchungsmethoden, und zwar sowohl der in Anlehnung an die Nahrungsmittelgesetzgebung von der Reichsregierung, wie der von Zoll- und Steuerbehörden vorgeschriebenen Methoden. Zweifellos ist das Buch mit großer Sachkenntnis, in gutem Deutsch und logischer Gedankenentwicklung geschrieben und besitzt demnach Eigenschaften, die bei literarischen Erzeugnissen im allgemeinen zu einer Empfehlung ausreichen. Für die Brauchbarkeit eines Werkes über Nahrungsmittelrecht kommt aber noch eine andere Seite, die Tendenz, in Frage, denn es bedarf keines Hinweises, daß ein vom Interessenten-Standpunkt geschriebenes Buch anders zu bewerten ist als dasjenige eines Vertreters der allgemeinen Wohlfahrt. Es sei vorausgeschickt, daß die Verfasser sich tunlichster Objektivität befleißigt haben, und daß es ihnen im großen und ganzen gelungen ist, ein richtiges Bild von der jetzigen Rechtslage zu schaffen. In Einzelheiten wird der Vertreter der amtlichen Nahrungsmittelkontrolle allerdings mehrfach anderer Ansicht sein. So ist es z. B. fraglich, ob die amtliche Probenahme nicht doch als Kauf angesehen werden kann, und ob für die zurückgelassene Gegenprobe eine Entschädigung gewährt werden muß (S. 7). Unrichtig ist die Behauptung, daß es eine objektive Fälschung nicht gebe (S. 38), daß alkoholfreie Getränke 1% Alkohol enthalten dürfen (S. 105), daß das Verbot der Konservierungmittel für Fleisch „irrtümlich mit gesundheitlichen Motiven" begründet werde (S. 116), daß als Kunstspeisefette nur gemischte Fette anzusehen seien (S. 227) und daß ein Zusatz von Zuckerkalk zu Sahne unbedenklich sei (S. 247). Auch die Beurteilung von Malzbier (S. 366) und salicyliertem Bier (S. 426) berücksichtigt nicht die neuere Rechtsprechung (L.-G. Dresden), diejenige borsäurehaltiger Krabben nicht die Urteile des L.-G. Leipzig. Aber diesen noch leicht zu vermehrenden Einwendungen gegenüber müssen doch zahlreiche nambafte Vorzüge angeführt werden. Sehr gut sind vor allem (S. 92) die Ausführungen über die ungenügende Art mancher Deklarationen, wie an dem Ersatz des Wortes Stärkesirup durch die unverständliche Bezeichnung: Kapillär- oder Bonbonsirup, sowie an dem Muster-Etikett der Konservenfabrikanten dargetan wird. Trotz der Betonung des altehrwürdigen „ästhetischen Moments" der künstlichen Färbung wird doch wenigstens die Deklaration verlangt und die täuschende Färbung von Krebsbutter, Rohkaffee, Tee und Eiernudeln auch unter Kennzeichnung als unzulässig bezeichnet. Interessant erscheint ferner die Forderung, daß stark abgepreßte Kakaos mit weniger als 15% Fett als „fettarm" gekennzeichnet werden, und die Angabe, daß die Mitverwendung der bei der Weißpfefferfabrikation erhaltenen Schälabfälle zu schwarzem Pfeffer eine Verfälschung ist. Was sagt der Bund der Nahrungsmittelfabrikanten hierzu? Will er seinen Mitgliedern nicht die Lektüre des Buches empfehlen, sonst

sei es hiermit auf das Wärmste geschehen. Auch die übrigen Kreise, an welche die Verfasser sich wenden, Juristen und Chemiker, werden das Werk mit Nutzen verwenden. In stilistischer Hinsicht bietet der merkwürdige Satz auf S. 74: „Gebrauchsgegenstände bilden den Gegensatz zum Nahrungsmittel" zu Bedenken Anlaß. *A. Beythien.*

Emil Fischer: Organische Synthese und Biologie. 8°, 28 Seiten. Berlin 1908. Verlag von Julius Springer. Preis 1 M. — Der bekannte Verf. schildert in diesem vor der Chemical Society zu London am 18. Oktober 1907 gehaltenen Vortrage die Beziehungen der organischen Chemie zur Biologie. In ihrer Jugendzeit beschäftigte sich die organische Chemie vorwiegend mit der Biologie, da die Stoffe des Tier- und Pflanzenreiches ihr die einzigen Untersuchsobjekte boten. Kohlenhydrate, Proteine und Pflanzensäuren waren damals wichtige Untersuchsgegenstände. In den letzten 60 Jahren beschäftigten sich die organischen Chemiker dagegen fast ausschließlich mit den Produkten der künstlichen Verwandlung natürlicher organischer Stoffe oder der totalen Synthese organischer Verbindungen aus den Elementen und überließen die Biologie fast vollständig den Vertretern der physiologischen Chemie. Neuerdings treten jedoch die organische Chemie und die Biologie wieder in nähere Beziehungen. Diese Beziehungen sind bekanntlich durch den Verf. mit dem größten Erfolge gepflegt worden und er ist daher wie kein anderer berufen, den Stand unserer Kenntnisse von den biochemischen Vorgängen im Pflanzen- und Tierreiche zu schildern. In der zweiten Hälfte des Vortrages beschäftigt sich der Verf. vorwiegend mit den Enzymen und der Hydrolyse und der Synthese der Eiweißkörper. Die Lektüre dieses Vortrages kann den Fachgenossen aufs wärmste empfohlen werden.
A. Bömer.

Dr. Salzmann, Korpsstabsapotheker des Gardekorps a. D.: Der Dienst des deutschen Apothekers im Heere, in der Marine und in den Schutztruppen. Nach den neuesten Bestimmungen bearbeitet von **Dr. Devin**, Oberstabsapotheker im Kriegsministerium. 3., völlig neu bearbeitete Auflage. Mit einem Plane des Kriegssanitätsdienstes in Farbendruck. Gr. 8°, VII und 352 Seiten. Berlin 1908. Ernst Siegfried Mittler & Sohn, Kgl. Hofbuchhandlung. Preis 6 M., geb. 6,75 M. — Das vorliegende Buch, dessen 2. Auflage vor acht Jahren erschien, gibt ein gutes und für seinen Umfang recht vollständiges Bild von der heutigen Pharmazie des Heeres, der Marine und der Schutztruppen. Einer Fülle von neuen, seit dem Jahre 1900 erlassenen Verfügungen und Dienstvorschriften hatten Verf. und seine Mitarbeiter bei der Neubearbeitung des Salzmann'schen Werkes Rechnung zu tragen. Es sei hier nur auf die allerhöchste Kabinettsordre vom 14. Mai 1902 betr. die Neuregelung der Militärapothekerverhältnisse und auf das Neuerscheinen der Kriegs-Sanitätsordnung vom 27. Januar 1907 verwiesen. — Im ersten Teil des Buches gibt Verf. zunächst einen kurzen Abriß über die Organisation des Reichsheeres und des Militärsanitätswesens einschließlich der Stellung und Verwendung der Militärapotheker. Dann folgt das Wissenswerte über Wehrpflicht, Ersatzwesen und Militärpflicht. Einer eingehenden Besprechung werden die Einrichtungen des Friedenssanitätswesens gewürdigt, soweit sie für den einjährigen Apotheker und späteren Unter- oder Oberapotheker des Beurlaubtenstandes oder für den aktiven Militärapotheker von Interesse sind. Im 18. Kapitel bringt Verf. einige hygienisch-chemische Untersuchungsmethoden. Der Prüfung des Trinkwassers, für die in der Kriegs-Sanitätsordnung eine Anleitung gegeben ist, reiht sich die Untersuchung der Milch, imprägnierter Verbandstoffe, des Harnes und Magensaftes an. Der folgende, wichtige Abschnitt ist der Besprechung des Kriegssanitätsdienstes gewidmet und dürfte an Vollkommenheit nichts zu wünschen übrig lassen. Die Schlußkapitel des ersten Teiles befassen sich mit den militärischen Umgangsformen und dienstlichen Meldungen, mit der Dienstbekleidung der Militärapotheker und dem militärischen Schriftverkehr. Die Schemata für die Rechnungslegung der Lazarettapotheke und der Depots, sowie der farbig gedruckte Plan des Kriegssanitätsdienstes erscheinen besonders wertvoll und erhöhen den Wert als Orientierungs- und Unterrichtsbuch für den einjährig-freiwilligen Apotheker. Der ebenfalls mit großer Sachkenntnis abgefaßte zweite und dritte Teil des Buches beschäftigt sich mit dem Dienste des Apothekers in der Marine und in den Schutztruppen und ist im wesentlichen nach den gleichen Gesichtspunkten wie der erste Teil abgehandelt. Eine Rangliste der aktiven Militär- urd Marineapotheker ist in einem Anhange aufgestellt, dem sich das sorgfältig bearbeitete Sachregister anschließt. Das sehr sauber gedruckte Buch, dessen Preis ein mäßiger zu nennen ist, wird sich im neuen Gewande neue Freunde zu den alten erwerben und seinen Platz als Nachschlagewerk für den aktiven Militärapotheker und den des Beurlaubtenstandes ausfüllen. *Maue.*

Berichte über die Tätigkeit von Untersuchungsämtern etc.

Bericht des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Altona für das Jahr 1907. Dem Magistrate der Stadt Altona erstattet von **Dr. A. Reinsch**, Direktor des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Altona. 46 S. 8°. — Im Berichtsjahre wurden 10062 Unter-

suchungen ausgeführt, von denen 8339 auf Lebensmittel und Gebrauchsgegenstände, 361 hygienische, 1062 technische, 14 gerichtliche Gegenstände und 286 auf Untersuchungen aus eigener Veranlassung entfallen. Veranlaßt waren 9543 Untersuchungen von Behörden und Verwaltungen der Stadt Altona, 180 von anderen Behörden, 41 von Privaten und 298 vom Amte selbst. Es wurden u. a. untersucht: 31 Backwaren, 14 Bier, 27 Branntwein, 31 Brauselimonaden usw., 467 Butter, 81 Gewürze, 26 Dörrobst, 22 Essig, 6 Fischwaren, 178 Fleisch, 5870 Auslandsfleisch und Fett, 23 Fruchtsäfte, 32 Gebrauchsgegenstände, 33 Honig, 58 Kakaowaren, 83 Margarine, 34 Mehl, 1187 Milch, 36 Schweinefett, 29 Wasser, 49 Wein usw. — Auslandsfleisch und -fett: Borsäure wurde im Fleisch nicht mehr angetroffen. Anlaß zu Beanstandungen gab Talg wegen Anwesenheit fremder Farbstoffe und Schweinefett wegen zu hohen Wassergehaltes bis 6,35%. — Fischkonserven: Büchsenlachs enthielt 0,12%, Dosenkrabben 1,6% Borsäure. — Milch: Die meisten Beanstandungen erfolgten auf Grund der Polizeiverordnung wegen ungenügenden Fettgehaltes. — Margarine: Von 81 Proben besaßen 20 einen Wassergehalt von mehr als 16%. — Gewürze: Kardamomen enthielten 2,4% Kochsalz. — Wein: Weißwein enthielt Salicylsäure. — Kakaowaren: 30% der untersuchten Kakaopulver enthielten weniger als 20% Fett. — Auf die zahlreichen Einzelheiten des Berichtes, insbesondere auf die mitgeteilten Untersuchungsergebnisse von Butter, Gewürzen, Fruchtsäften, Honig, Bier, Wasser usw. ist zu verweisen. *C. Mai.*

Bericht über die Tätigkeit des Städtischen Nahrungsmittel-Untersuchungsamtes zu Magdeburg für das Jahr 1907. Erstattet von dem Direktor des Amtes **Dr. G. Kappeller** unter Mitwirkung von **Dr. W. Theopold**, I. Assistent. 23 S. 8°. — Die Zahl der untersuchten Proben war 3181, wovon 3150 Lebensmittel und Gebrauchsgegenstände, 2 physiologische, 23 technische und 6 gerichtliche Gegenstände waren. Es wurden u. a. untersucht: 532 Proben Fleisch, 151 Wurst, 13 Fleischextrakt, 375 Milch, 31 Käse, 256 Speisefette und Öle, 318 Mehl und Brot, 234 Gewürze, 111 Essig, 110 Zucker, 92 Fruchtsäfte, 113 Gemüse und Fruchtdauerwaren, 57 Honig, 80 Spirituosen, 130 Wasser, 72 Wein, 24 Bier, 62 Kaffee und Ersatzmittel, 23 Tee, 96 Kakaowaren, 32 Hefe, 14 Konservensalze, 207 Gebrauchsgegenstände u. s. w. — Fleisch: Beanstandungen von Hackfleisch wegen Gehaltes an Sulfiten bis 1,56% waren häufig. — Konserven: Eine Anchovispaste war mit 2% Bolus aufgefärbt. — Wurst: Eine Probe war mit Teerfarbe, eine andere mit entschärftem Paprika gefärbt. — Milch: Die Beanstandungen betrafen Verschmutzung, Wässerung oder Entrahmung. — Rahm: Der niedrigste Fettgehalt von Kaffeerahm betrug 15,07, der von Schlagrahm 28,4%. — Öle: Mohnöl war mehrfach mit Sesamöl verfälscht. — Gewürze: Schwarzer Pfeffer enthielt häufig Schalen bis 50%; eine Probe enthielt 6% Kochsalz, eine andere Probe bestand nur zu 10–20% aus Pfeffer. — Fruchtsäfte: Himbeersäfte waren häufig gewässert; in einigen Fällen wurden auch Zusätze von Farbstoffen und Konservierungsmitteln beobachtet. Zweimal war Stärkesirup zugesetzt. — Fruchtdauerwaren: Mehrere Obstkonserven enthielten Spuren Salicylsäure. — Honig: Eine Probe war mit 50% Stärkesirup, eine andere mit 30% Rohrzucker verfälscht. — Spirituosen: Ein Rum enthielt Schärfe; 3 Proben Eierkognak enthielten sämtlich Borsäure von 0,111–0,239%. — Kakaowaren: Von 43 Proben Kakaopulver besaßen 4 einen Fettgehalt von 10–15, 8 von 15–20, 16 von 20–25, 9 von 25–30 und 4 von 30–40%. — Dem Bericht sind zwei photographische Abbildungen des Laboratoriums beigegeben. *C. Mai.*

Bericht der Landwirtschaftlichen Versuchstation von Connecticut für das Jahr bis Ende Oktober 1906. Von **E. H. Jenkins**, Direktor. 2. Teil. Lebensmittel, von **A. L. Winton.** 59 S. 8°. — Die Zahl der Untersuchungen betrug 2361, von denen 678 = 29% zu Beanstandungen führten. Es wurden u. a. untersucht: 64 Kakaowaren, 46 Kaffee (7 beanstandet), 33 Rahm (7), 64 Nahrungsmittel für Diabetiker, 28 Hackfleisch (12), 135 Schweinefett (43), 66 Citronenextrakt (22), 1 Teigware, 657 Milch (294), 110 Olivenöl (14), 19 Austern (1), 240 Wurst (105), 261 Gewürze (38), 56 Vanilleextrakt (17), 17 Butter (3), 303 Melassen (3), 127 Essig (64) usw. — Milch: 2 Proben enthielten Borsäure. — Olivenöl: 10 Proben waren mit Baumwollsamenöl, 1 mit Sesamöl verfälscht. — Wurst: 40 Proben enthielten Borsäure, 36 Schwefeldioxyd. — Hackfleisch: 12 Proben enthielten Natriumbisulfit. — Austern: Eine Probe enthielt Borsäure. — Gewürze: Die Verfälschungen bestanden bei schwarzem Pfeffer aus Nußschalen, Olivenkernen, Mehl, Kaffeeschalen; bei Cayennepfeffer aus Maismehl und Teerfarben; bei Senf aus Weizen- und Maismehl, Kassavastärke und Kurkuma; bei weißem Pfeffer aus Weizen- und Maismehl und Kassvastärke. *C. Mai.*

Schluß der Redaktion am 14. Juli 1908.

Für die Redaktion verantwortlich: Professor Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck der Kgl. Univ.-Druckerei von H. Stürtz in Würzburg.

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 3. 1. August 1908. 16. Band.

Zur Kenntnis des Baumwollsamens und des daraus gewonnenen Öles.

Von

H. Wagner und J. Clement.

Mitteilung aus dem Staatlichen chemischen Untersuchungsamte zu Duisburg-Ruhrort.

Die zur Familie der Malvaceen gehörigen Gossypium-Arten tragen als Früchte walnuß- bis apfelgroße Kapseln, die bei der Reife in drei bis fünf Klappen aufspringen und die mit mehr oder weniger langen Haaren, der Baumwolle, bedeckten Samen enthalten. Die Baumwollstaude gedeiht in allen Erdteilen zwischen dem 41. Grade nördlicher und dem 36. Grade südlicher Breite; in Europa wird sie vereinzelt bis zum 46. Grade nördlicher Breite angebaut; sie benötigt eine mittlere Jahrestemperatur von 17,5 bis 25° C.

Die wichtigsten Baumwollkultur treibenden Länder sind:

1 In Amerika: a) Die Südstaaten von Nordamerika: Georgia, Florida, Nord- und Südkarolina, Mississippi, Virginia, Texas etc., sowie Mexiko. — b) Die südamerikanischen Staaten: Brasilien, Uruguay, Paraguay, Peru.

2. In Afrika: Ägypten und Algerien.

3. In Asien: Indien.

Von geringerer Bedeutung ist der Anbau im Kaplande, in Natal, Persien, China, Japan, in der Levante, in der Krim, in Astrachan, Turkestan, Australien und einigen anderen Ländern.

Man unterscheidet in den Anbauländern eine ganze Reihe von Kulturvarietäten der Baumwollstaude, die sich aber botanisch alle auf 5 bezw. 3 Hauptarten zurückführen lassen: 1. Gossypium herbaceum, ein krautartiges Gewächs, das hauptsächlich in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika und Ägypten angebaut wird, 2. Gossypium barbadense, eine auf Barbados und den Bahama-Inseln beheimatete strauchartige Pflanze und 3. Gossypium arboreum, baumartig, deren Stamm bis zu 6 Meter hoch wird, im tropischen Afrika und Südasien wachsend.

Die Benennung der Baumwollsamen des Handels geschieht durchweg entweder nach den Herkunftsländern oder nach den Ausfuhrhäfen. Man unterscheidet einerseits nord- und südamerikanische, afrikanische, indische etc. Saat, andererseits New-Orleans-, Galveston-, Savanna-, Pernambuco-, Payta-, Maranhao-, Bombay-, Calcutta-, Alexandria-, Smyrna-, Mersyne- etc. Saat.

Die äußere Beschaffenheit der hauptsächlich für den Weltmarkt in Betracht kommenden Baumwollsamen aus Ägypten, Amerika und Indien ist sehr verschieden.

Nach J. Lewkowitsch[1]) besitzt die ägyptische Saat eine glatte Hülse, von der sich die anhaftende Wolle mittels geeigneter Maschinen leicht entfernen läßt, während der amerikanische und besonders der ostindische Samen von einem dichten Filz bedeckt ist, dessen Haare derart fest an den Samenschalen haften, daß sie mechanisch nicht entfernt werden können.

Über die Zusammensetzung der Baumwollsamen gibt J. König[2]) eine Zusammenstellung von Analysen aus den Jahren 1856 bis 1892, der wir nachstehende Mittelzahlen entnehmen:

	Wasser	Stickstoff-Substanz	Fett	Stickstofffreie Extraktstoffe	Rohfaser	Asche
Nicht entschälte Samen	9,29	19,09	19,95	23,41	23,75	4,51 %
Entschälte Samen	7,28	29,55	27,23	24,07	4,62	7,25 „

J. Lewkowitsch[1]) untersuchte Samen verschiedener Herkunft auf ihren Ölgehalt, sowie auf ihren Gehalt an Kernen und Hülsen mit folgendem Ergebnis:

Art der Saat		Kerne	Hülsen	Öl in ganzer Saat	Öl in Kernen	Öl in Hülsen
Ägyptische Saat	1899	60,0 %	40,0 %	21,99 %	37,41 %	—
	1900	60,06 „	40,2 „	23,93 „	38,70 „	0,67 %
Mersyne-Saat		44,4 „	54,8 „	18,67 „	37,44 „	1,20 „
Bombay-Saat		51,0 „	49,0 „	20,56 „	39,28 „	1,08 „
Amerikanische Saat . .		—	—	23,46 „	—	—

E. W. Thompson[3]) fand für amerikanische und indische Saat:

	Gewicht der Samen	Samenfleisch	Schalen	Öl
Amerikanische Saat	11,9 g	55,0 %	45,0 %	21,4 %
Indische Saat	4,5 „	44,4 „	55,6 „	16,0 „

Nach J. Sk . . . . y[4]) stehen russische nnd amerikanische Samen im Gehalt an Fett und Hülsen einander sehr nahe; ihre mittlere Zusammensetzung ist folgende: Schale 45 %, Fett 20 %, sonstige Bestandteile 35 %.

D. Tschernewsky[5]) findet bei der Untersuchung der in Mittelasien kultivierten Baumwollsamen verschiedener Herkunft an: a) in amerikanischen Samen aus Andischan 23,46 %, b) in Samen aus Upland 21,19 %, c) in ägyptischen Samen 23,35 %, d) in Samen aus Buchara 17,15 % und 17,75 % Öl.

Hiernach scheint durch Verpflanzen der Baumwollsaat auf fremden Boden — wenigstens für Mittelasien — der Ölgehalt nicht wesentlich beeinflußt zu werden. Im Gegensatz hierzu teilt J. Lewkowitsch[1]) mit, daß amerikanische und ägyptische Saat durch Verpflanzen nach Bokkara Saat mit einem Gehalt von nur 17,5 % Öl lieferten.

Unsere Untersuchungen über die Zusammensetzung der Baumwollsamen erstreckten

---

[1]) J. Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse. 1905, 2, 96.

[2]) J. König, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, 1, 615 bis 616.

[3]) Seifenfabrikant 1907, 27, 1147; Zeitschr. angew. Chem. 1908, 21, 1014—1015.

[4]) Westn. schirow. weschtsch 1901, 2, 252; Chem.-Ztg. 1902, 26, Rep. 26.

[5]) Journ. rusk. phys.-chim. obscht. 34, 503—504; diese Zeitschrift 1905, 10, 561

sich auf 8 Muster, die uns unter nachstehender Bezeichnung mit der beschriebenen äußeren Beschaffenheit übermittelt wurden:

1. Nordamerikanische Saat. Hülse tiefschwarz, die langfaserige Wolle bedeckt den Samen nur lose und läßt sich leicht mit der Hand ablösen.

2. Nordamerikanische Saat. Der Samen ist mit einem dichten, grauweißen Filz bedeckt, der fest an der braunen Samenschale haftet.

3. Maranhão-Saat. Hülse braunschwarz, die anhaftende Wolle läßt sich leicht ablösen.

4. Pernambuco-Saat. Samenschale teilweise tiefschwarz ohne Wolle, teilweise braun mit graugrünem bezw. grauweißem Filz überzogen.

5. Afrikanische Saat. Hülse braun, fast ohne Wolle.

6. Ägyptische Saat. Hülse dunkelbraun, mit wenigen, leicht ablösbaren Haaren bedeckt.

7. Indische Saat. Samen sehr klein, mit brauner Samenschale und dichtem, grauem Filzüberzug.

8. Saat aus Turkestan, von Amerika dorthin verpflanzt. Hülse dunkelbraun, mit fest anhaftendem, graugrünem bezw. grauweißem Filze.

Die Samen No. 1, 3, 5, 6 wurden vor der Untersuchung möglichst vollständig von der anhaftenden Wolle befreit, während die übrigen, mit dichtem Filzüberzuge versehenen Samen ohne weitere Behandlung zur Analyse benutzt wurden. Die Analysenergebnisse sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

No.	Bezeichnung der Saat	Mittleres Gewicht von 100 Samen	Kerne	Hülsen	Wasser	Stickstoff-Substanz	Fett		Stickstofffreie Extraktstoffe	Rohfaser	Asche
							Ätherextrakt	Petroläther-extrakt			
		g	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	Nordamerikanische (lange Wollhaare)	10,6	61,0	39,0	11,70	19,30	22,94	22,41	21,21	21,44	3,94
2	Nordamerikanische (kurzer, dichter Filz)	12,3	55,3	44,7	11,58	16,80	21,48	20,93	23,59	23,08	4,02
3	Maranhão . . .	13,2	59,1	40,9	9,15	21,86	21,26	20,60	23,52	21,07	3,80
4	Pernambuco . .	12,0	58,4	41,6	9,58	22,15	20,91	20,33	21,98	22,46	3,50
5	Afrikanische . .	12,3	62,9	37,1	11,54	18,87	22,46	21,83	23,52	19,90	4,34
6	Ägyptische . . .	12,5	63,0	37,0	12,36	19,23	23,16	22,63	22,14	19,60	4,04
7	Indische	5,6	50,4	49,6	12,31	19,18	17,31	16,90	28,23	20,10	3,28
8	Turkestanische .	10,6	57,8	42,2	10,70	20,10	22,36	21,28	23,22	21,19	3,51
	Mittel	11,14	58,49	41,51	11,11	19,69	21,44	20,86	23,43	21,10	3,80

Wird bei der Bestimmung des Öles in den Baumwollsamen Äther als Extraktionsmittel verwendet, so wird neben Fett auch ein Teil der schleimigen Bestandteile, die meist in Form von Albumin vorhanden sind, gelöst. Deshalb wurde neben dem Ätherextrakt auch der Petrolätherauszug bestimmt und dieser zur Berechnung der stickstofffreien Extraktstoffe herangezogen. Die Rohfaser wurde nach dem Verfahren von J. König[1]) bestimmt.

[1]) J. König, Die Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe. 3. Auflage, 1906, 249.

Aus den Baumwollsamen wird technisch das rohe Baumwollsamenöl durch Auspressen gewonnen; chemische Verfahren, z. B. Extraktion durch Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff oder Petroläther werden heute in der Technik nur wenig angewendet. Die Samen, denen die Wollhaare nicht fest anhaften, werden durch Egreniermaschinen entfasert, darauf zerquetscht und die zerkleinerte Masse mittels starker Pressen ausgepresst. Die mit dicht anhaftendem Filze bedeckten Samen werden vor der Zerkleinerung durch geeignete Maschinen enthülst, wobei gleichzeitig die Schalen von den Kernen getrennt werden.

Um für unsere Untersuchungen über das Baumwollsamenöl ein möglichst einwandfreies Material zu erhalten, verschafften wir uns eine Reihe technischer Rohöle; aus den oben erwähnten Samen No. 1, 2, 5, 6, 7, 8 stellten wir uns die Rohöle selbst dar, und zwar aus den Samen No. 1, 5, 6, 7 durch Auspressen, aus den Samen No. 2 und 8, von denen uns nur eine beschränkte Menge zur Verfügung stand, durch Extraktion mit Äther. Die Samen wurden auf einer Handmühle zermahlen und die zerkleinerten Kerne durch Sieben von den Schalenteilen möglichst befreit. Das Auspressen des Öles erfolgte mittels einer Differentialhebelpresse, die einen Druck von 150 Kilogramm pro Quadratzentimeter, im ganzen einen Druck von etwa 25000 Kilogramm auszuüben vermochte. Da das Öl bei Zimmertemperatur sehr schlecht aus der Presse läuft, wurden die Teile der Presse sowie das Preßgut auf 50—70° C. erwärmt. Die Farbe der Rohöle, sowohl der technischen, wie der von uns selbst dargestellten, war mehr oder weniger dunkelbraunrot. Die Kerne der Baumwollsamen enthalten in ihrem Inneren einen tiefbraunen Farbstoff, der mit dem Öl aus den zerquetschten Zellen herausgelöst wird und so das Öl stark färbt. In diesem Zustande ist das Öl nicht verwendbar, da es außer dem Farbstoff noch eine Reihe sonstiger Verunreinigungen, wie freie Fettsäuren, Oxyfettsäuren, Schleimsubstanzen etc. enthält. Es muß daher gereinigt werden. Dieses geschieht in der Weise, daß eine zur Neutralisation der Fettsäuren genügende oder diese etwas übersteigende Menge Alkalilauge zugesetzt wird, welche den Farbstoff und die Verunreinigungen mit der sich abscheidenden Seife ausfällt, worauf das überstehende, hellgelbe Öl abgezogen und durch Waschen weiter gereinigt werden kann. Wir hielten uns bei diesem Reinigungsprozeß an das von H. Krümmel[1]) beschriebene Verfahren über das Raffinieren von Cottonöl und das in der Chemiker-Zeitung (1902, **26**, 237—238) beschriebene Verfahren, das wir unseren Laboratoriumszwecken entsprechend abänderten.

Das Rohöl wurde bei etwa 20° mit einer abgemessenen Menge 10%-iger wässeriger Natronlauge — die nötige Menge Alkali wurde durch vorheriges Titrieren von 5 g in neutralem Äther-Alkohol gelöstem Rohöl mit $^1/_2$ N.- Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator festgestellt und außer der berechneten Menge noch ein kleiner Überschuß an Lauge zugegeben — in Erlemeyer-Kolben 20—30 Minuten lang kräftig geschüttelt. Hierbei zeigt sich die eigentümliche Erscheinung, daß beim Zusetzen der Lauge die Oberfläche des Rohöles sich erst blau, dann violett färbt, bis allmählich der Ton in ein tiefes Dunkelbraunschwarz übergeht; der Farbstoff ballt sich zusammen und scheidet sich mit der gebildeten Seife aus. Alsdann wurde auf 50—60° erwärmt, wiederum längere Zeit kräftig durchgeschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Das Öl hatte sich dann klar abgeschieden und ließ sich leicht von

[1]) Chem.-Ztg. 1904, 28, 123—124.

dem am Boden und den Glaswänden haftenden Satz — in der Technik „Mucilage" oder „Soapstock" genannt — durch Filtrieren trennen. Sollte das Öl nicht die gewünschte helle Farbe besitzen, so kann das Verfahren nochmals mit wenig Alkali wiederholt werden. Das vom Farbstoffseifensatz getrennte Öl wurde im Schütteltrichter zuerst mit kaltem, dann mit warmem Wasser von etwa 70—80° mehrmals ausgewaschen, bis alles Alkali entfernt war, worauf das Öl in einer Porzellanschale zunächst auf dem Wasserbade, dann im Trockenschranke unter Umrühren getrocknet und durch ein trockenes Filter filtriert wurde.

Die Konstanten der Rohöle und der gereinigten Öle sind in den Tabellen auf S. 150 und 151 zusammengestellt.

Im Anschlusse hieran seien zum Vergleich mit den aus absolut einwandfreiem Material gewonnen Reinölen auch die Analysen einiger von uns untersuchten Handelsöle, sowie die bisher beobachteten Werte, die wir J. König[1]), J. Lewkowitsch[2]), Benedikt-Ulzer[3]) und Einzelarbeiten entnehmen, mitgeteilt.

Zu den Untersuchungsverfahren seien einige Erläuterungen gegeben: Die Bestimmung des Schmelzpunktes der Fettsäuren erfolgte in dem Apparate von Thoms. Die Schmelzpunktröhrchen waren etwa 6 cm lang, die lichte Weite betrug 1,5 bis 2 mm, die Wandstärke $^1/_4$ bis $^1/_2$ mm; sie wurden bis zur Hälfte mit den Fettsäuren angefüllt und 24 Stunden lang an einem kühlen Orte aufbewahrt. Als Schmelzpunkt wurde die Temperatur angenommen, bei der das Fettsäulchen vollkommen klar wurde. Der Erstarrungspunkt der Fettsäuren ist identisch mit dem Titertest nach Dalican[4]). Bei der Bestimmung der Jodzahl der flüssigen Fettsäuren benutzten wir eine Kombinierung der von Tortelli und Ruggeri[5]) und von W. Fahrion[6]) vorgeschlagenen Verfahren. Wir arbeiteten folgendermaßen: 5 g Öl wurden mit 2 g Kalihydrat und 25 ccm Alkohol verseift, die Seifenlösung mit 50 ccm Wasser verdünnt und unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator mit Essigsäure genau neutralisiert. Diese Lösung wurde in schwachem Strahle unter fortwährendem Umrühren in siedende Bleiacetatlösung (50 ccm 10%-ige Bleiacetatlösung und 200 ccm Wasser) gegossen. Die beim Erkalten an den Glaswänden sich festsetzenden Bleiseifen wurden mehrmals mit heißem und dann mit kaltem Wasser gewaschen, darauf durch Betupfen mit Filtrierpapier möglichst vollständig vom Wasser befreit und mit etwa 150 ccm Äther in ein Erlenmeyer-Kölbchen gebracht, sodaß dieses bis zum Halse gefüllt war. Nach ungefähr 3-stündigem Stehen bei starker Abkühlung wurde die ätherische Lösung durch ein trockenes Faltenfilter in einen Scheidetrichter filtriert und zur Zersetzung der Bleiseifen mit 25 ccm 10%-iger Salzsäure geschüttelt. Nachdem sich die Schichten getrennt hatten, wurde die Bleichloridlösung abgelassen und die ätherische Lösung der Fettsäuren dreimal mit je 25 ccm kohlensäurehaltigem Wasser — erhalten durch Einleiten von Kohlensäure in das Waschwasser sowie durch Verdrängung der über-

---

[1]) J. König, Die Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe. 3. Auflage, 1906, 542—543.

[2]) J. Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Fette, Öle und Wachse. 1905, 2, 96—110.

[3]) Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten. 4. Auflage, 1903, 628—640.

[4]) Vergl. J. Lewkowitsch a. a. O. 1, 194—195.

[5]) Vergl. J. Lewkowitsch a. a. O. 1, 384—385.

[6]) Chem.-Ztg. 1906, 30, 267—268; diese Zeitschrift 1907, 14, 536—538.

stehenden Luft im Schütteltrichter durch Kohlensäure — gewaschen. Hierauf wurden 25 ccm 5%-iger wässeriger Natronlauge zugegeben und einige Zeit kräftig durchgeschüttelt, wobei sich eine Emulsion von Seife und Äther bildet; nach Zusatz von 10 ccm Alkohol und nochmaligem Durchschütteln erfolgte schnelle Trennung der Schichten. Die wässerig-alkoholische Lösung, in welche die Seifen übergegangen sind, wurde in einen zweiten Scheidetrichter abgelassen, mit 25 ccm 10%-iger Salzsäure angesäuert und mit 50—70 ccm niedrig siedendem Petroläther ausgeschüttelt. Die Petrolätherlösung wurde darauf dreimal mit je 25 ccm kohlensäurehaltigem Wasser ausgewaschen, durch ein trockenes Faltenfilter in einen Erlenmeyer-Kolben filtriert, und der Petroläther im Kohlensäurestrome auf dem Wasserbade abdestilliert, wobei der Kolben zum Schluß einige Zeit in das siedende Wasser eingetaucht wurde. Wir haben nach diesem Verfahren bei allen Parallelversuchen — jede Bestimmung wurde mindestens zweimal ausgeführt — immer sehr gut übereinstimmende Ergebnisse erhalten. Die Ermittelung der übrigen Werte erfolgte nach den allgemein üblichen Verfahren.

Wie aus den Zusammenstellungen ersichtlich ist, liegen die gefundenen Werte nicht sämtlich innerhalb der in der Literatur angegebenen Grenzen. Bei den von uns selbst gereinigten Ölen zeigen die Refraktometerzahlen der Öle, besonders bei 25° fast durchweg niedrigere Werte, als sie bisher beobachtet wurden. Wahrscheinlich ist dies darauf zurückzuführen, daß unsere Bestimmungen an vollkommen frischen bezw. frisch gereinigten Ölen ausgeführt wurden. Die niedrigen Jodzahlen der Fettsäuren (106,2) und der flüssigen Fettsäuren (134,4) des aus indischer Saat hergestellten Öles finden ihre Erklärung in der an sich niedrigen Jodzahl (101,4) dieses Öles.

I. Rohöle und selbst gereinigte Öle.

A. Rohöle.

a) Selbst dargestellte Rohöle.

No.	Herkunft der Saat bezw. des Öles	Spezifisches Gewicht bei 15°	Refraktometerzahl bei 25°	Refraktometerzahl bei 40°	Refraktometerzahl Schweinefett-Skala	Jodzahl
1	Nordamerikanische (glatt)	0,9258	70,1	62,0	+10,2	112,6
2	„ (wollig)[1] . . .	0,9305	73,5	64,6	+14,2	112,6
3	Afrikanische	0,9243	68,6	60,2	+ 9,5	109,9
4	Ägyptische	0,9249	68,3	60,2	+ 9,4	109,3
5	Indische	0,9251	67,6	58,8	+ 8,3	101,5
6	Turkestanische[1])	0,9316	72,6	64,0	+13,7	110,4
	b) Technische Rohöle.					
7	Pernambuco-Öl	0,9243	67,4	58,3	+ 7,6	105,8
8	Payta- + Savanilla-Öl (1:2) . . .	0,9309	73,4	65,5	+13,4	108,9
9	Payta- + Peru-Öl (1:1)	0,9310	73,0	64,0	+13,1	109,5
10	Bombay-Öl	0,9248	67,2	59,0	+ 9,2	105,1
11	Smyrna-Öl	0,9229	67,0	58,8	+ 8,2	109,7

[1]) Die Öle dieser Saaten wurden durch Extraktion mit Äther gewonnen.

B. Gereinigte Öle.

a) Öle,

1. aus selbst dargestellten Rohölen

No.	Herkunft der Saat bezw. des Öles	Spezif. Gewicht bei 15°	Refraktometerzahl bei 25°	Refraktometerzahl bei 40°	Refraktometerzahl Schweinefett-Skala	Polarisation im 100 mm-Rohr	Hehner'sche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Säuregrade
1	Nordamerikanische (glatt)	0,9225	67,5	59,0	+8,3	−0,12°	95,9	194,7	112,0	0,30
2	" (wollig)	0,9229	67,7	59,3	+8,4	±0	95,8	194,8	111,8	0,35
3	Afrikanische	0,9219	66,9	58,7	+7,6	±0	95,7	195,1	110,1	0,35
4	Ägyptische	0,9223	66,6	58,5	+7,8	−0,08°	95,7	195,2	108,9	0,20
5	Indische	0,9224	66,4	58,5	+7,0	±0	95,6	195,1	101,4	0,80
6	Turkestanische	0,9222	66,8	58,4	+7,8	—	95,9	195,4	110,6	0,60
	2. aus technischen Rohölen.									
7	Pernambuco-Öl	0,9228	67,1	8,2	+7,2	—	95,8	194,6	106,4	0,20
8	Payta- + Savanilla-Öl (1:2)	0,9223	66,3	58,1	+7,3	—	95,6	194,7	106,6	0,40
9	Payta- + Peru-Öl (1 : 1)	0,9229	66,7	58,2	+7,3	—	95,7	195,0	106,9	0,65
10	Bombay-Öl	0,9224	67,1	58,5	+8,0	—	95,6	193,6	105,4	0,20
11	Smyrna-Öl	0,9220	67,0	58,5	+8,0	—	95,7	194,2	109,6	0,25
	Mittel	0,9224	66,9	58,5	+7,7	—	95,7	194,7	108,1	0,37

b) Fettsäuren,

1. der Öle aus selbst dargestellten Rohölen.

No.	Herkunft der Saat bezw. des Öles	Schmelzpunkt °C	Erstarrungspunkt °C	Refraktometerzahl bei 40°	Neutralisationszahl	Jodzahl	Flüssige Fettsäuren: Refraktometerzahl bei 40°	Flüssige Fettsäuren: Jodzahl
1	Nordamerikanische (glatt) .	38,9°	33,1°	44,5	203,0	115,4	51,2	146,7
2	" (wollig)	39,5°	33,2°	46,2	203,4	114,9	51,6	150,1
3	Afrikanische	39,7°	34,7°	44,4	203,0	115,7	51,2	149,1
4	Ägyptische	39,3°	33,8°	44,1	206,3	113,1	50,0	144,5
5	Indische	39,4°	33,6°	44,5	202,9	106,2	49,4	134,4
6	Turkestanische	38,7°	32,9°	44,5	203,7	115,8	49,7	150,4
	2. der Öle aus technischen Rohölen.							
7	Pernambuco-Öl	40,3°	35,1°	44,5	205,0	110,7	50,1	147,1
8	Payta- + Savanilla-Öl (1 : 2)	39,9°	34,0°	44,5	203,4	110,7	50,5	146,8
9	Payta- + Peru-Öl (1 : 1) .	39,9°	34,6°	44,6	203,2	110,8	49,5	146,8
10	Bombay-Öl	38,3°	33,3°	45,5	203,0	110,5	50,1	144,4
11	Smyrna-Öl	38,1°	32,8°	45,0	204,0	114,0	50,7	147,2
	Mittel	39,3°	33,7°	44,8	203,7	112,5	50,4	146,1

II. Öle des Handels.

a) Öle.

No.	Herkunft		Spezif. Gewicht bei 15°	Refraktometerzahl bei 25°	Refraktometerzahl bei 40°	Refraktometerzahl Schweinefett-Skala	Polarisation im 100 mm-Rohr	Hehner'sche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Säuregrade
1	Amerikanisch		0,9219	66,3	58,0	+7,3	−0,05°	95,8	196,1	103,9	0,4
2	„		0,9231	67,5	58,2	+7,6	−0,10°	95,9	196,1	107,6	0,3
3	Deutsch		0,9225	67,2	58,6	+7,5	±0	95,7	195,8	107,7	0,6
4	„		0,9230	68,1	59,3	+8,6	±0	95,6	195,3	112,3	0,4
5	Unbekannt		0,9221	68,8	58,1	+9,4	−0,05°	96,1	196,2	104,3	0,4
		Mittel	**0,9225**	**67,6**	**58,4**	+8,1	—	**95,8**	**195,9**	**107,1**	**0,42**
In der Literatur angegebene Werte		Niedrigst	0,9200	67,6	58,4	—	—	93,97	191,0	100,9	0,2
		Höchst	0,9300	69,4	61,0	—	—	96,17	200,5	120 [1])	1,8

b) Fettsäuren.

No.	Herkunft		Schmelzpunkt ° C	Erstarrungspunkt ° C	Neutralisationszahl	Jodzahl	Refraktometerzahl bei 40°	Flüssige Fettsäuren: Refraktometerzahl bei 40°	Flüssige Fettsäuren: Jodzahl
1	Amerikanisch		42,7	37,8	203,0	108,8	44,1	50,8	147,5
2	„		40,8	35,5	202,8	112,2	44,6	50,6	147,0
3	Deutsch		40,0	34,3	202,9	112,3	44,9	51,5	144,0
4	„		39,0	33,0	202,7	116,8	45,6	51,4	147,2
5	Unbekannt		41,1	35,6	203,8	108,7	44,6	49,0	146,7
		Mittel	**40,7**	**35,2**	**203,0**	**111,8**	**44,8**	**50,7**	**146,5**
In der Literatur angegebene Werte		Niedrigst	34,0	30,5	201,6	110,9	—	51,4	136,0
		Höchst	43,0	40,0	208,0	115,7	—	53,7 [2])	152,0

Die bei der Gewinnung des Baumwollsamenöles hinterbliebenen Preßrückstände enthalten immer noch eine beträchtliche Menge Öl. Um zu erfahren, ob das in den Rückständen verbliebene Fett vielleicht hinsichtlich seiner Konstanten von den ausgepreßten Ölen verschieden ist, extrahierten wir einige der Rückstände mit Äther, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff. Die gewonnenen Öle wurden nach dem oben beschriebenen Verfahren gereinigt. Die Untersuchungsergebnisse waren folgende:

---

[1]) Weems und Grettenberg (Proceedings of the Jowa Academy of Sciences 1901; diese Zeitschrift 1902, 5, 465) finden in Baumwollsamenölen des Handels Jodzahlen, die bis zu 82 heruntergehen.

[2]) Von einem Analytiker.

Öle aus Preßrückständen.

Bezeichnung der Saat	Extraktionsmittel	Refraktometerzahl bei 25°	Refraktometerzahl bei 40°	Refraktometerzahl Schweinefett-Skala	Verseifungszahl	Jodzahl
Nordamerikanische Saat (glatt)	Äther	69,6	60,4	+9,4	195,1	112,6
Afrikanische Saat	Äther	66,7	58,4	+7,5	193,4	108,1
	Petroläther . . .	66,9	58,6	+7,6	193,7	107,4
Ägyptische Saat	Äther	67,0	57,8	+7,7	193,3	109,6
	Petroläther . . .	66.6	57,8	+7,6	193,5	108,3
	Tetrachlorkohlenstoff	67,6	59,5	+8,6	197,2	109,7
Indische Saat	Äther	66,4	57,9	+7,0	193,2	100,9
	Petroläther . . .	66,5	58,0	+7,3	193,3	100,9
	Tetrachlorkohlenstoff	66,4	58,0	+7,2	194,5	100,9

Diese wenigen ermittelten Werte zeigen im großen und ganzen dieselben Zahlen wie bei den ausgepreßten Ölen, nur sind einige Werte etwas niedriger. Wir nahmen von einer weiteren Untersuchung dieser Öle Abstand.

Das Baumwollsamenöl, das in der Technik in außerordentlich großen Mengen gewonnen wird, findet wegen seines billigen Preises ausgedehnte Verwendung in der Lebensmittelindustrie, hauptsächlich bei der Herstellung von Margarine und Kunstspeisefetten. Auch als wohlfeiles Speiseöl kommt es in den letzten Jahren immer mehr zur Geltung. Vielfach wird es aber auch zur Verfälschung von besseren Speiseölen sowie von Schweineschmalz und anderen Speisefetten benutzt.

Die Halphen'sche Reaktion auf Baumwollsamenöl.

Für den Nachweis des Baumwollsamenöles sind zahlreiche Methoden — in erster Linie Farbenreaktionen — vorgeschlagen worden, von denen die Halphen'sche Reaktion wohl als die zuverlässigste gelten kann. Nach der amtlichen Vorschrift wird sie wie folgt ausgeführt:

5 ccm Fett werden mit der gleichen Raummenge Amylalkohol und 5 ccm einer 1%-igen Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff in einem weiten, mit Korkverschluß und weitem Steigrohre versehenen Reagensglase etwa 1/4 Stunde lang im siedenden Wasserbade erhitzt. Tritt eine Färbung nicht ein, so setzt man nochmals 5 ccm der Schwefellösung zu und erhitzt von neuem 1/4 Stunde lang.

Die Ausführung des Verfahrens bietet keine Schwierigkeiten, sie bringt jedoch manche Unannehmlichkeiten mit sich. Die Belästigung durch den aus dem Steigrohre herausdestillierenden Schwefelkohlenstoff und Amylalkohol ist nicht gering zu veranschlagen. Hustenreiz und Atembeschwerden treten auf und machen das Arbeiten, vor allem dort, wo tagtäglich derartige Prüfungen vorgenommen werden müssen und keine geeigneten Abzugsvorrichtungen vorhanden sind, zu einem äußerst unangenehmen. Der Ersatz des Steigrohres durch gut arbeitende Rückflußkühler ist zu verwerfen[1]).

[1]) Vergl. Kühn und Bengen in dieser Zeitschrift 1906, 12, 145—153.

Durch den zurücktropfenden Schwefelkohlenstoff wird das Reaktionsgemisch fortwährend wieder abgekühlt und die nach Halphen notwendige Höhe der Reaktionstemperatur von 100—105° nicht erreicht. So gaben Fettgemische, die bis zu 4 % Baumwollsamenöl enthielten, beim Arbeiten mit Rückflußkühlern während 30 Minuten überhaupt keine Reaktion. Kühler mit besonderer Auffangvorrichtung für den abdestillierenden Schwefelkohlenstoff, wie Farnsteiner[1]) sie anwendet, dienen nicht gerade zur Vereinfachung des ganzen Apparates.

Eine wesentliche Änderung nahm Steinmann[2]) vor, der das Steigrohr fortließ und die Reaktion in zugeschmolzenen Glasröhren ausführte. Die Färbung soll bei dieser Arbeitsweise ebenso rasch und ebenso scharf erfolgen, wie nach der ursprünglichen Halphen'schen Vorschrift. Nach Utz[3]) soll die nach Steinmann ausgeführte Reaktion aber viel später eintreten und auch keine so starke Färbung geben, wie es nach der amtlichen Vorschrift der Fall ist. Zu gerade



Fig. 2.

entgegengesetzten Ergebnissen gelangte E. Rupp[4]), der die Reaktion in fest verschlossenen Glasstöpselflaschen von etwa 50 ccm Inhalt vornahm. Die Versuche zeigten, daß bei Gemischen mit verhältnismäßig hohem Baumwollsamenölgehalt zwischen Druckprobe und vergleichender Reagensrohrprobe keine besonderen Unterschiede hervortraten, daß aber bei größeren Verdünnungen die Druckproben sich rascher und stärker färbten, als die Reagensrohrproben. Die Ausführung der Halphen'schen

[1]) Vergl. Bericht über die Nahrungsmittelkontrolle in Hamburg 1903/1904, 32—33; diese Zeitschrift 1906, **11**, 297.

[2]) Schweizer Wochenschr. Chem. u. Pharm. 1901, **39**, 560—562; diese Zeitschrift 1902, **5**, 1138.

[3]) Österr. Chem.-Ztg. 1902, **5**, 361—363; diese Zeitschrift 1903, **6**, 621.

[4]) Diese Zeitschrift 1907, **13**, 74—76.

Reaktion in Druckfläschchen findet sich ferner noch bei Sjollema und Tulleken[1]). Durch die Rupp'schen Versuche angeregt, prüften auch wir das Prinzip der Steinmann'schen Abänderung der Halphen'schen Reaktion auf seine Brauchbarkeit. Unser Bestreben richtete sich zunächst auf die Herstellung geeigneter, möglichst handlicher Druckfläschchen mit sicher wirkendem Verschluß. Nach einigen Versuchen fanden wir eine brauchbare Form. Die Fläschchen[2]) sind $11^1/_2$ cm lang und besitzen bei einer Wandstärke von 2—3 mm eine lichte Weite von 2 cm. Der Verschluß wird durch einen Porzellankopf mit Gummiplatte erzielt, welcher durch einen Bügel mit Schraube fest angedrückt werden kann. Die einzelnen Fläschchen können zu 10 Stück in ein Gestell gebracht werden, worin sie dann in die gewöhnlichen Hofmann'schen Wasserbäder eingesetzt und erhitzt werden können. Die Formen des Fläschchens, des Verschlusses und des zugehörigen Gestelles sind aus der Abbildung auf S. 154 zu ersehen.

Die Fläschchen sind äußerst widerstandsfähig, sie können unbedenklich in das siedende Wasserbad eingetaucht werden. Bei fast täglichem Gebrauche innerhalb 7—8 Monaten hatten wir bisher noch keinen Verlust zu verzeichnen.

Die nachstehenden Versuche wurden teils in den erwähnten Druckfläschchen, teils in dickwandigen Reagensgläsern mit Steigrohr ausgeführt. Bekanntlich ist der frühere oder spätere Eintritt und die Stärke der Reaktion von mancherlei Umständen abhängig. Wir erwähnen nur die verschiedene Herkunft und das Alter der Öle, die Form der Gläser, die Weite und Höhe der Steigrohre, Siedeverzug und die Art der Erhitzung. In Berücksichtigung dieser verschiedenen Umstände trafen wir, um möglichst einwandfreie Vergleichswerte zu erzielen, folgende Anordnungen:

1. Bei jeder Versuchsreihe wurde dasselbe Öl benutzt.
2. Druckfläschchen und Reagensrohre hatten dieselbe lichte Weite von 2 cm.
3. Die Höhe der Steigrohre betrug bei allen Versuchen 80 cm, die lichte Weite 8 mm.
4. Zur Verhinderung des Siedeverzuges wurde in alle Reagensrohrproben ein gleich großes Stückchen Bimsstein gegeben.
5. Jede Versuchsreihe wurde unter Benutzung des oben erwähnten Gestelles gleichzeitig in demselben Wasserbade angestellt. Das Gestell wurde in das siedende Wasserbad gebracht und die Zeit von dem Wiederbeginne das Siedens an gemessen.

I. Versuchsreihe: Gemische von Schweineschmalz mit Öl No. I des Handels und zwar mit 35, 30, 25, 20, 15 % Öl. Angewandte Mengen Fett und Reagenzien entsprechend der amtlichen Vorschrift. Die Färbung war nach 5—10 Minuten bei allen Proben ein sehr starkes Rot. Bemerkenswerte Unterschiede in den Färbungen zwischen Druckproben und Reagensrohrproben traten nicht in die Erscheinung.

II. Versuchsreihe: Gemische von Schweineschmalz mit Öl No. I des Handels und zwar mit 10, 5, 2, 1, und 0,5 % Öl. Angewandte Mengen Fett und Reagenzien gemäß der amtlichen Vorschrift. Die Ergebnisse waren folgende:

---

[1]) Diese Zeitschrift 1902, 5, 914—916.

[2]) Diese Druckfläschchen fertigt die Firma C. Gerhardt in Bonn an.

Gehalt des Fettes an Baumwollsamenöl	Dauer des Siedens	Färbung im Druckfläschchen	Färbung im Reagensrohr
10 %	5 Minuten 15 „ 30 „	rosa stark rot desgl.	rosa stark rot desgl.
5 %	5 Minuten 15 „ 30 „	schwach rosa deutlich rot stark rot	rosa deutlich rot stark rot
2 %	5 Minuten 15 „ 30 „	farblos deutlich rosa deutlich rot	Stich ins Rötliche deutlich rosa deutlich rot
1 %	5 Minuten 15 „ 30 „	farblos schwach rosa deutlich rot	farblos orange deutlich gelbrot
0,5 %	5 Minuten 15 „ 30 „	farblos Stich ins Rötliche schwach rosa	farblos Stich ins Gelbe schwach orange

Die Versuche wurden in derselben Anordnung mit den Ölen No. 4 und 5 des Handels wiederholt.

Abgesehen von kleinen Unterschieden in der Stärke der Färbung ergab sich dasselbe Bild. Die Färbungen wurden sofort nach dem Herausnehmen der Proben aus dem Wasserbade verglichen und festgestellt. Der Farbenton war bei den Reagensrohrproben meistens ein gelb-roter, bei den Proben im Druckfläschchen immer ein blau-roter. Dieselbe Beobachtung wurde bereits von E. Rupp[1]) gemacht. Aus den vorstehenden Versuchsreihen ergibt sich bereits die völlige Gleichwertigkeit der Verfahren, wenigstens in bezug auf die endgültige Farbenstärke. Der frühere Eintritt der Reaktion erfolgte bei niedrigprozentigen Gemischen bei den Reagensrohrproben, im Gegensatz zu den Versuchen E. Rupp's. Wir kommen bei den folgenden Versuchen noch näher auf diesen Punkt zurück.

Die Bestimmung der Empfindlichkeitsgrenze der verschiedenen Baumwollsamenöle gegenüber der Halphen'schen Reaktion diente uns zur weiteren Prüfung der Gleichwertigkeit der beiden Verfahren. Fischer und Peyau[2]) geben als niedrigste Grenze für den Nachweis 1 % in Gemischen an, entsprechend 0,05 g Baumwollsamenöl, Raikow und Tscherweniwanow[3]) 0,5 %; nach Wauters[4]) und nach Oilar[5]) sollen sich noch geringere Mengen nachweisen lassen. Da wir bei unseren vorhergehenden Versuchen die Wahrnehmung gemacht hatten, daß bei Gemischen mit 0,5 % Baumwollsamenöl nur schwache Farbtönungen auftraten, die allerdings nicht übersehen werden konnten, prüften wir zunächst sämtliche Öle in 1 %-igen Mischungen mit

[1]) Diese Zeitschrift 1907, **13**, 74–76.
[2]) Diese Zeitschrift 1905, **9**, 81—90.
[3]) Chem.-Ztg. 1899, **23**, 1025—1028; diese Zeitschrift 1900, **3**, 437—439.
[4]) Bull. Assoc. Belge. Chim. 1899, **13**, 404—416; diese Zeitschrift 1900, **3**, 439.
[5]) Amer. Chem. Journ. 1900, **24**, 355—373; diese Zeitschrift 1901, **4**, 753—754.

Schweineschmalz. Neben jeder Reagensrohrprobe wurde die entsprechende Druckprobe gleichzeitig in demselben Wasserbade angesetzt. Die Dauer des Erhitzens betrug bei allen Proben gleichmäßig 30 Minuten. Von den 11 selbst gereinigten Ölen gaben 9 Proben deutliche rote bezw. rotviolette Färbungen, zwei Proben, nämlich Öl No. 2 und No. 11 waren nur schwach gelblich bezw. rötlich gefärbt. Erst bei 2 %- und 3 %-igen Mischungen gaben auch diese Öle eine deutliche Rotfärbung. Von den 5 Handelsölen zeigte sich bei 4 Proben die Empfindlichkeitsgrenze bei 1 %, bei dem Öl No. 2 erst bei einem Gehalte von 2 %.

Hieraus ist zu schließen, daß die verschiedenen Baumwollsamenöle die farbgebende Substanz in verschiedener Menge enthalten. Eine kolorimetrische Messung der Menge des Baumwollsamenöles in einem Gemische mittels der Halphen'schen Reaktion wie Strzyzowski[1], Wauters und Oilar sie vorschlugen, ist daher unmöglich.

Bei diesen Versuchen trat die Einwirkung des Lichtes auf das Zustandekommen der Reaktion auffällig in die Erscheinung. Wenn die Proben nach 30 Minuten aus dem Wasserbade herausgenommen wurden, waren die Reagensrohrproben mehr oder weniger gefärbt, während die Proben in den Druckfläschchen farblos waren oder nur einen ganz geringen Stich ins Rötliche besaßen. Die Druckrohrproben wurden aber beim Stehen am Lichte schnell rot, die Färbung erreichte nach 1/4 bis höchstens 1/2 Stunde ihre größte Stärke und war dann ebenso stark und in vielen Fällen sogar noch stärker als bei den Reagensrohrproben, die am Lichte nur wenig nachdunkelten. Die Vergleichung der Intensität der Farbtönung und ihre Beurteilung erfolgte bei diesen Versuchen daher immer erst nach 1/2-stündigem Stehen im zerstreuten Tageslichte. Die Beobachtung, daß die Druckproben nach 30 Minuten langem Sieden im Wasserbade farblos blieben, wurde nur bei niedrigprozentigen Gemischen gemacht, bei fünf- und höherprozentigen Gemischen erfolgte schon nach kurzer Zeit im Wasserbade starke Färbung (Versuchsreihe I und II). Die in der Versuchsreihe II auch bei niedrigprozentigen Gemischen beobachteten Färbungen nach 15—30 Minuten lassen sich dahin erklären, dass die Proben nach 5 Minuten zur Vergleichung der Farbstärke auf kurze Zeit aus dem Wasserbade herausgenommen wurden und diese kurze Zeit der Belichtung genügt hatte, um die Reaktion einzuleiten.

Erhitzt man die Proben unter Zutritt des Lichtes, z. B. in einem Becherglase, so erfolgt der Beginn der Reaktion bei den Druck- und Reagensrohrproben, gleichgültig ob niedrig- oder hochprozentige Gemische vorliegen, ziemlich gleichzeitig und die Reaktion erreicht in derselben Zeit auch dieselbe Stärke.

III. Versuchsreihe: Für das Zustandekommen der Halphen'schen Reaktion sind Schwefelkohlenstoff und Schwefel unbedingt notwendig (Kühn und Bengen)[2], Amylalkohol kann fehlen, der Zusatz befördert aber die Reaktion (Soltsien)[3]. Die nach der amtlichen Vorschrift zuzusetzenden Mengen von 5 ccm „Schwefelkohlenstofflösung"[4]) und 5 ccm Amylalkohol sind reichlich bemessen, wie der aus dem Steigrohre herausdestillierende Überschuss deutlich beweist. Soltsien[5]) schlug bereits einen

---

[1]) Pharm. Post 1899, 28, 736; diese Zeitschrift 1900, 3, 439.

[2]) Diese Zeitschrift 1906, 12, 145—153.

[3]) Zeitschrift für öffentl. Chemie, 1899, 5, 106—107 und 1901, 7, 25—27; diese Zeitschrift 1899, 2, 725 u. 1901, 4, 753.

[4]) Der Kürze halber nennen wir weiterhin die 1%-ige Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff „Schwefelkohlenstofflösung".

[5]) Pharm.-Ztg. 1903, 48, 19; diese Zeitschrift 1904, 7, 243.

geringeren Zusatz von Schwefelkohlenstoff und Amylalkohol vor und zwar auf 5 g Fett 3 ccm Amylalkohol und 1 ccm Schwefelkohlenstofflösung. Wir versuchten nun mit Hilfe unserer Druckfläschchen die Frage zu lösen, ob eine Verminderung des Schwefelkohlenstoff- und Amylalkoholzusatzes auf die endgültige Farbenstärke der Reaktion von Einfluß ist oder nicht, und bei welchen geringsten Zusätzen in derselben Zeit eine gleiche Farbenstärke erzielt wird, wie bei den nach der amtlich vorgeschriebenen Arbeitsweise nötigen Zusätzen. Wir verfuhren folgendermaßen:

In der Voraussetzung, daß die bei einem niedrigen Gehalte an Baumwollsamenöl erzielten Ergebnisse ohne weiteres auch bei einem höheren Gehalte ihre Gültigkeit haben, benutzten wir Mischungen von Schmalz mit 2 % Baumwollsamenöl. Die angewandte Menge Fett betrug bei allen Versuchen 5 g. Die zwischen 1 und 5 ccm Schwefelkohlenstofflösung und 1 und 5 ccm Amylalkohol in ganzen Zahlen möglichen Kombinationen wurden an 2 Ölen durchgeführt. In der nachstehenden Tabelle seien 2 von den 10 Versuchsreihen angeführt, Jede Versuchsreihe bestand aus 5 Druck- und den entsprechenden 5 Reagensrohrproben. Die Siededauer betrug 30 Minuten, die Bestimmung der Farbstärke erfolgte nach 1/2-stündigem Stehen am zerstreuten Tageslichte.

Angewendete Fettmenge	Schwefelkohlenstofflösung	Amylalkohol	Färbung	Angewendete Fettmenge	Schwefelkohlenstofflösung	Amylalkohol	Färbung
5 g	1 ccm	5 ccm	rosa	5 g	1 ccm	3 ccm	schwach rosa
5 „	2 „	5 „	deutlich rot	5 „	2 „	3 „	deutlich rot
5 „	3 „	5 „	desgl.	5 „	3 „	3 „	desgl.
5 „	4 „	5 „	desgl.	5 „	4 „	3 „	desgl.
5 „	5 „	5 „	desgl.	5 „	5 „	3 „	desgl.

Die Versuche zeigten, daß bei einem Zusatze von 3—5 ccm Schwefelkohlenstofflösung und 3—5 ccm Amylalkohol die Färbungen fast immer gleich stark ausfielen; bei 2 ccm Schwefelkohlenstofflösung oder 2 ccm Amylalkohol war die Farbenstärke in den meisten Fällen gleich der, die durch höheren Gehalt erzielt wurde, in einigen Fällen aber etwas schwächer. Durch 1 ccm Schwefelkohlenstofflösung oder 1 ccm Amylalkohol wurden immer schwächere Färbungen erzielt als bei größerem Zusatze obiger Reagenzien.

Auch bei diesen Versuchen erwies sich das Druckverfahren als völlig gleichwertig, ja vielfach überlegen dem Siedeverfahren, wenn die Färbungen nach 1/2-stündigem Stehen am Lichte verglichen wurden.

IV. Versuchsreihe: Wie oben erwähnt, ist auf die Stärke der Halphen'schen Reaktion neben vielen anderen Umständen auch das Alter der Öle von Einfluß, da durch die Einwirkung des Sonnenlichtes die farbgebende Substanz allmählich zerstört oder unwirksam wird. Der Grad der Abschwächung hängt natürlich von der Art der Aufbewahrung ab. Raikow[1]) setzte 2 Proben Baumwollsamenöl in hermetisch verschlossenen Flaschen 17 Monate lang dem direkten Sonnenlichte aus. Die Stärke der Halphen'schen Reaktion betrug nach dieser Zeit nur noch ein Fünftel der ursprünglichen.

[1]) Chem.-Ztg. 1902, 26, 10—11; diese Zeischrift 1902, 5, 1139.

Fischer und Peyau[1]) beobachteten nach 5 Monate langem Aufbewahren von Ölproben in teilweise gefüllten, weiten Flaschen gleichfalls eine Abschwächung der Reaktion. Wir konnten bei 5 Handelsölen nach einer Aufbewahrungsdauer von über einem Jahre im zerstreuten Lichte keine bemerkenswerte Abschwächung der Reaktion feststellen. Die Färbung war in Gemischen mit 1 % Baumwollsamenöl nach 30 Minuten langem Sieden noch ebenso deutlich rot bezw. rosa, wie vor einem Jahre. Die Öle waren in gewöhnlichen verschlossenen Medizinflaschen aufbewahrt worden. Ein 8 Jahre altes Öl gab in 2 %-iger Mischung noch eine deutliche Rotfärbung. H. Sprinkmeyer[2]) berichtet von einem Öl, das nach 3 Jahre langem Aufbewahren im Laboratorium — die Art der Aufbewahrung ist nicht angegeben — bei der Prüfung nach dem Halphen'schen Verfahren innerhalb 30 Minuten überhaupt keine Färbung mehr gab. Die Jodzahl des Öles war in den 3 Jahren von 108,9 auf 54,2 gefallen. Eine derartige Veränderung eines Öles durch einfaches Aufbewahren ist bisher wohl noch nicht beobachtet worden. Es ist ja bekannt, daß die Jodzahl mit dem Alter abnimmt; nach Lewkowitsch[3]) wird sie durch das Alter aber nicht wesentlich beeinflußt, selbst durch Oxydation hervorgerufene Schwankungen der Jodzahl sind bei den halbtrocknenden Ölen weniger stark. Ballantyne[4]) fand nach 5-monatiger Einwirkung des Sonnenlichtes auf ein Baumwollsamenöl mit der Jodzahl 106,84 bei Luftabschuß nur eine Abnahme der Jodzahl um 0,44, bei Luftzutritt eine Abnahme von 6,72. Bei unseren mehrfach erwähnten 5 Handelsölen zeigte sich nach einem Jahre folgende Abnahme der Jodzahl:

Jodzahl	No. 1 Amerikanisch	No. 2 Amerikanisch	No. 3 Deutsch	No. 4 Deutsch	No. 5 Unbekannt
Ursprünglich	103,9	107,6	107,7	112,2	104,3
Nach einem Jahre	103,4	106,2	106,1	109,6	103,3

Das oben erwähnte 8 Jahre alte Öl hatte eine Jodzahl von 99,8; Wijs[5]) berichtet über eine 7 Jahre alte Probe mit der Jodzahl 95,4.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Auf Grund unserer Versuche über die Halphen'sche Reaktion glauben wir zu folgenden Schlußfolgerungen berechtigt zu sein:

1. Die Ausführung der Halphen'schen Reaktion in Druckfläschchen ist der Arbeitsweise nach der alten Vorschrift überlegen, denn die Färbungen erfolgen ebenso scharf und ebenso sicher, die Handhabung ist besonders bei Massenuntersuchungen einfacher und die der amtlichen Vorschrift anhaftenden vorher erwähnten Unannehmlichkeiten werden vermieden.
2. Der Zusatz von Schwefelkohlenstofflösung und Amylalkohol zu 5 g Fett kann ohne Beeinträchtigung der Farbenstärke auf je 3 ccm ermäßigt werden. Auch beim Arbeiten mit Steigröhren ist ein nochmaliger Zusatz der Reagentien

[1]) Diese Zeitschrift 1905, 9, 81—90.
[2]) Diese Zeitschrift 1908, 15. 19—20.
[3]) J. Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Fette, Öle und Wachse. 1905, 1, 281.
[4]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1891, 31; vergl. J. Lewkowitsch a. a. O. 1, 281.
[5]) Diese Zeitschrift 1903, 6, 692—697.

überflüssig, da die Reaktion dadurch nicht gefördert wird. Tritt bei 15 Minuten langem Sieden im Wasserbade keine Färbung ein, so ist die Siededauer auf 30 Minuten zu erhöhen.

3. Die Empfindlichkeitsgrenze der Halphen'schen Reaktion liegt bei einer Siededauer von 30 Minuten und der Forderung einer deutlichen Rotfärbung bei einem Gehalte von mindestens 1 % Baumwollsamenöl.

4. Der Ausfall der Halphen'schen Reaktion in alten Ölen ist weniger von der Aufbewahrungszeit als vielmehr von der Art der Aufbewahrung — d. h. ob offen oder verschlossen, ob im Hellen oder Dunkeln aufbewahrt — abhängig.

Unsere Versuche, die im Baumwollsamenöl enthaltene, farbgebende Substanz der Halphen'schen Reaktion darzustellen oder über ihre voraussichtliche Konstitution neue Anhaltspunkte zu bringen, waren trotz vieler Bemühungen erfolglos.

Der im Baumwollsamenöl in sehr geringer Menge vorkommende schwefelhaltige Körper (Dupont)[1]) ist nicht der Träger der Halphen'schen Reaktion, wie wir in Übereinstimmung mit Fischer und Peyau[2]) feststellen konnten. Dieser Körper gibt aber die Bechi'sche Reaktion in großer Schärfe; die Richtigkeit der Ansichten von Soltsien[3]), Charabot und March[4]), sowie Gill und Dennison[5]), die das Auftreten der Bechi'schen Reaktion auf den im Baumwollsamenöl enthaltenen schwefelhaltigen Körper zurückführten, ist demnach wohl anzunehmen. Der flüchtige, schwefelhaltige Körper wurde von uns durch Destillation von Baumwollsamenöl mit überhitztem Wasserdampf und Ausschüttelung des Destillates mit Äther gewonnen.

Er findet sich auch in dem unverseifbaren Anteil der Öle und in dem bei der Reinigung der Rohöle sich bildenden Farbstoff-Seifensatz, „Soapstock“ oder „Mucilage“, über dessen Zusammensetzung wir in einer späteren Arbeit berichten werden.

Herrn Dr. J. Lewkowitsch-London und den Rheinisch-Westfälischen Margarine-Werken (Dr. Max Bömer & Cie.) in Emmerich, die uns bei unserer Arbeit durch Überlassen von Material und durch Mitteilungen freundlichst unterstützten, sei auch an dieser Stelle unser verbindlichster Dank ausgesprochen.

---

1) Bull. Soc. Chim. 1895, 696.
2) Diese Zeitschrift 1905, 9, 81—90.
3) Zeitschrift für öffentl. Chemie, 1899, 5, 281—299; diese Zeitschrift 1900, 3, 115.
4) Bull. Soc. Chim. Paris 1899, [3] 21, 552—554; diese Zeitschrift 1900, 3, 115.
5) Journ. Amer. Chem. Soc. 1902, 24, 397—398; diese Zeitschrift 1903, 6, 381.

Über den Wassergehalt des Schweineschmalzes und anderer Fette.

Von

K. Fischer und **W. Schellens**[1]).

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Auslandsfleischbeschaustelle Bentheim.

Im vorigen Jahre ist von Polenske ein Verfahren zu einer einfachen und sicheren Bestimmung des Wassergehaltes im Schweineschmalz veröffentlicht worden[2]), das von der Beobachtung ausgehend, daß geschmolzenes Schweineschmalz sich beim Abkühlen um so eher trübt, je mehr Wasser es enthält, im wesentlichen auf der Bestimmung der Trübungstemperatur, die bei gleichem Wassergehalt in fast gleicher Höhe liegen soll, beruht.

Durch Versuche stellte Polenske zunächst fest, daß wasserfreies Schmalz bei 96° etwa 0,45°/o und bei 42° etwa 0,15°/o Wasser löste. Innerhalb dieser Grenzen setzte Polenske zu vier verschiedenen vorher getrockneten Schmalzen wechselnde Mengen Wasser und bestimmte dann nach einem genau beschriebenen Verfahren die Trübungstemperatur, die bei allen vier Proben bei steigendem Wassergehalt ziemlich in denselben Grenzen ermittelt wurde.

Am Schlusse seiner Arbeit führt nun Polenske aus, daß es im Sinne seiner Ausführungen sein würde, wenn sein Verfahren möglichst vielfach einer Nachprüfung unterzogen und so zu Erörterungen über die Frage Anlaß geben würde. Das Verfahren ist hier nun in eingehendster Weise nachgeprüft worden und hat, um das gleich vorweg zu erwähnen, im großen ganzen zu denselben Zahlen geführt, wie sie von Polenske ermittelt worden sind. Die von uns gewonnenen Ergebnisse und gemachten Beobachtungen sollen nachstehend mitgeteilt werden.

I. Schweineschmalz.

Zur Nachprüfung des Verfahrens wurden zunächst fünf Proben filtriertes Schweineschmalz, dem Vorgange von Polenske folgend, genau in der beschriebenen Weise unter Einleiten eines sorgfältig getrockneten Kohlensäurestromes im Glycerinwassertrockenschrank 6 Stunden auf 100—101° erhitzt und so vollständig von etwa vorhandenem Wasser befreit.

Während Polenske zu seinen Versuchen lediglich frisches amerikanisches Schmalz heranzog, wurden hier zu der Nachprüfung außer drei Proben amerikanischen Schmalzes je eine Probe holländisches und inländisches Schmalz verwendet. Die fünf Proben zeigten eine tadellose äußere Beschaffenheit, und lagen die ermittelten chemischen Konstanten in normalen Grenzen.

Um nun zunächst die Trübungstemperatur bei Zusatz ansteigender Mengen Wasser festzustellen, wurden den einzelnen filtrierten und entwässerten Proben 0,15 bis 0,45°/o Wasser zugesetzt, und dieses darin durch viermaliges Erhitzen auf 95° bis 97° unter beständigem Umschütteln gelöst. Das Lösen des Wassers und die Be-

[1]) Jetzt Assistent am Chemischen Laboratorium der Auslandsfleischbeschaustelle in Frankfurt a. M.

[2]) Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1907, 25, 505; diese Zeitschrift 1907, 13, 754.

stimmung der Trübungstemperatur erfolgte genau in der von Polenske beschriebenen Weise. Die Trübungstemperatur war nach einiger Übung sehr scharf zu erkennen; Ablesungen, die bei derselben Probe häufiger nach einiger Zeit wiederholt wurden, ergaben gar keine oder nur ganz geringe Abweichungen von den zuerst ermittelten Zahlen.

Die hier gefundenen Zahlen sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle I.

Trübungstemperaturen (° C) bei filtrierten Schmalzproben.

I Wassergehalt %	II Trübungstemperaturen der Schmalzproben					III Mittlere Trübungstemperatur	IV Temperaturunterschiede	V Mittlere Trübungstemperatur nach Polenske	VI Temperaturunterschiede nach Polenske
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5				
0,45	95	95	94	95	97	95,2	4,4	95,5	4,7
0,40	90	92	89	90	93	90,8	5,8	90,8	5,8
0,35	84	85	83	85	88	85,0	9,2	85,0	9,8
0,30	74	76	74	77	78	75,8	11,2	75,2	10,7
0,25	64	65	63	63	68	64,6	11,4	64,5	11,5
0,20	52	54	51	53	56	53,2	12,0	53,0	12,5
0,15	41	41	40	41	43	41,2		40,5	

Die Proben No. 1—3 waren amerikanische Schmalze, Probe No. 4 holländisches und die Probe No. 5 deutsches Schmalz. In Spalte V und VI sind die von Polenske gefundenen Trübungstemperaturen und Temperaturunterschiede angegeben. Aus einem Vergleich der Zahlen in Spalte III und IV mit den von Polenske gefundenen geht hervor, daß die hier gefundenen Zahlen auch bei holländischem und inländischem Schmalze nur wenig von den durch Polenske ermittelten Werten abweichen; für die Beurteilung eines Schmalzes spielen diese geringen Abweichungen in der Praxis keine Rolle. Die vorstehenden Zahlen sind bei filtrierten Schmalzen ermittelt worden. Um nun festzustellen, ob nach dem Verfahren der Wassergehalt auch bei Handelsschmalzen, die häufig etwas trübe schmelzen, annähernd genau festgestellt werden kann, wurden zu vier Proben Handelsschmalz, das in der eingangs beschriebenen Weise entwässert war, von dritter Seite wechselnde Mengen Wasser zugesetzt. Mit Absicht waren zu diesen Versuchen Schmalze ausgewählt, die nicht ganz klar schmolzen. Die Untersuchung dieser vier Schmalze, von denen die ersten drei aus Amerika, das vierte aus Holland stammte, lieferte folgende Ergebnisse:

Tabelle II.

Wasserbestimmung in nicht filtrierten Schmalzen.

Gefundene Menge Wasser	Zugesetzte Menge Wasser	Differenz zwischen gefundenem und zugesetztem Wasser
0,379 %	0,380 %	—0,001 %
0,284 „	0,281 „	+0,003 „
0,179 „	0,162 „	+0,017 „
0,420 „	0,440 „	—0,020 „

Es geht hieraus hervor, daß nach dem vorliegenden Verfahren der Wassergehalt auch bei etwas trübe schmelzenden Handelsschmalzen sehr genau ermittelt werden kann. Um die eintretende Trübung hier jedoch besser beobachten zu können, wurde neben der fraglichen Probe eine zweite Probe während des ganzen Versuches auf etwa 95° erwärmt; es ließ sich so durch Vergleich der beiden Proben der Eintritt der Trübungstemperatur schärfer erkennen.

Nachdem auch durch die vorstehenden Versuche die Brauchbarkeit des Verfahrens festgestellt war, wurden hier in den letzten Monaten eine größere Anzahl Schmalzproben auf ihren Wassergehalt geprüft. Die Untersuchung nimmt bei einiger Übung nur verhältnismäßig wenig Zeit in Anspruch. Von den untersuchten 142 Proben, von denen 119 aus Amerika und 23 aus Holland stammten, zeigten 139 Proben eine Trübungstemperatur von unter 40°, ihr Wassergehalt betrug also höchstens 0,15 %.

Die übrigen drei Proben, sämtlich amerikanischen Ursprungs, enthielten 0,20, 0,215 und 0,30 % Wasser. Das Schmalz mit 0,20 % Wasser war verdorben und wurde aus diesem Grunde hier beanstandet.

Von Polenske wird in Vorschlag gebracht, Schweineschmalz wegen seines Wassergehaltes erst dann zu beanstanden, wenn seine konstante Trübungstemperatur über 75° liegt, d. h. wenn es mehr als 0,30 % Wasser enthält. Nach den hier gefundenen Zahlen enthielt von den untersuchten 142 Proben keine über 0,30 % Wasser, nur drei Proben zeigten einen höheren Wassergehalt wie 0,15 %, es dürfte demnach hieraus hervorgehen, daß der Wassergehalt sowohl bei amerikanischen wie auch holländischen einwandfreien Schmalzen nur in seltenen Fällen 0,2 % um ein geringes übersteigt.

Bei Bestimmungen des Wassergehaltes in Schweineschmalz, die in früheren Jahren hier nach der amtlich vorgeschriebenen Methode ausgeführt wurden, sind nachstehende Zahlen, die für die Beurteilung der vorliegenden Frage ein gewisses Interesse haben, für den Wassergehalt gefunden worden:

Anzahl der Proben	2	1	1	1	3
Wassergehalt	0,30	0,84	0,88	1,00	1,10 %

Es mag hierbei erwähnt werden, daß im allgemeinen hier früher in Befolgung der amtlichen Anweisung zur chemischen Untersuchung von Fetten und Käsen, Absatz III, B. 1, Wasserbestimmungen nur bei den Schmalzen ausgeführt wurden, die beim Erwärmen trübe schmolzen, und bei denen die Gegenwart von Wasser zu erkennen war.

II. Talg.

Von den tierischen Fetten enthält außer dem Schweineschmalz auch der Talg bisweilen mehr oder minder große Mengen Wasser; beispielsweise wurde in den letzten Jahren hier in acht Proben Talg ein Wassergehalt zwischen 0,28—2,44 % gefunden.

Die Einfachheit, rasche Ausführung und die dabei trotzdem erzielte große Genauigkeit des vorstehend besprochenen Verfahrens zur Bestimmung des Wassergehaltes in Schweineschmalz legte es nun nahe, Versuche darüber anzustellen, ob das Verfahren in ähnlicher Weise auch bei Talg angewendet werden kann.

Zu diesem Zwecke wurden zunächst mehrere Proben Handelstalg, die ungefähr denselben Erstarrungspunkt zeigten, und je eine Probe von selbst ausgelassenem Hammel- und Rindertalg, zum Teil nachdem erstere vorher filtriert waren, zum Teil ohne vorheriges Filtrieren, im Glycerin-Wassertrockenschrank unter Einleiten von Kohlen-

säure bei 100—101° so lange getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgte oder eine geringe Gewichtszunahme eintrat. In diesen so vorbereiteten Proben wurde in derselben Weise, wie bei den Schmalzproben beschrieben ist, 0,1—0,4% Wasser gelöst und dann die Trübungstemperatur bestimmt. Die Lösung des Wassers im Talge erfolgte weit schwieriger wie bei Schweineschmalz, und konnten nur bis zu 0,4% Wasser bei Wasserbadtemperatur in dem Talge gelöst werden. Als Trübungstemperatur wurde nicht die erste schwache Opaleszenz, sondern der etwas tiefer liegende Punkt angesehen, wo eine deutliche Trübung infolge Ausscheidung mikroskopisch kleiner Wassertröpfchen wahrnehmbar war. Diese Trübung tritt bei Talg nicht immer mit derselben Deutlichkeit und nicht ebenso plötzlich ein wie bei Schmalz, sie ist aber auch bei solchen Talgproben, die an sich schon trübe schmelzen, auf höchstens 2° deutlich zu erkennen. Ein Irrtum im Ablesen ist dann ausgeschlossen, wenn man darauf achtet, daß nach dem Eintritt der Trübungstemperatur die Trübung mit jedem weiteren Grade der Abkühlung stark zunehmen muß. Bei trübe schmelzenden Talgproben empfiehlt es sich, in ähnlicher Weise wie bei Schmalz besprochen ist, eine Vergleichsprobe zu verwenden.

Während nun bei Schweineschmalzproben, auch bei solchen verschiedener Herkunft und verschiedener äußerer Beschaffenheit, die Trübungstemperaturen bei demselben Gehalt an Wasser nur wenige Grade auseinanderliegen, zeigten die untersuchten Talgproben hierin, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, ein ganz anderes Verhalten.

Tabelle III.

Trübungstemperaturen bei Talgproben.

Wassergehalt	Filtrierte Handelstalge				Nicht filtrierte Handelstalge				Selbst ausgelassene und filtrierte Talge	
									Rindertalg	Hammeltalg
%	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9	No. 10
0	35°	35°	36°	35°	35°	38°	36°	34°	35°	35°
0,10	35°	35°	36°	35°	35°	38°	36°	34°	35°	35°
0,15	45°	45°	46°	44°	44°	50°	54°	39°	38°	42°
0,20	60°	60°	61°	59°	59°	60°	67°	52°	41°	55°
0,25	70°	68°	72°	71°	69°	69°	82°	61°	62°	63°
0,30	80°	78°	81°	81°	81°	79°	93°	70°	76°	70°
0,35	87°	86°	86°	87°	90°	85°	—	79°	87°	79°
0,40	93°	93°	94°	93°	—	91°	—	88°	94°	90°

Nach der vorstehenden Zusammenstellung lag zwar bei den Proben No. 1—4, bei denen in filtrierten Proben Handelstalg ansteigende Mengen Wasser gelöst waren, bei gleichem Wassergehalt die Trübungstemperatur ziemlich in denselben Grenzen. Anders verhielten sich aber die Proben No. 5—8, bei denen Handelstalge vorlagen, die infolge der darin noch reichlich vorhandenen Gewebereste trübe schmolzen. Von diesen vier Proben lagen nur bei zweien (No. 5 und 6) die Trübungstemperaturen einigermaßen innerhalb der Grenzen wie bei den filtrierten Talgproben, wohingegen bei den beiden anderen Proben hiervon ganz abweichende Trübungstemperaturen beobachtet wurden. Auch zwei selbst ausgelassene und vor Zusatz des Wassers ge-

trocknete und klar filtrierte Proben Talg, und zwar ein Rinder- und ein Hammeltalg, die wasserfrei sich beide bei 35° trübten, zeigten bei Zusatz derselben Mengen Wasser weit voneinander abweichende Trübungstemperaturen.

Aus diesen Versuchen geht nun hervor, daß das von Polenske ausgearbeitete Verfahren zur Bestimmung des Wassergehaltes im Schweineschmalz auf Talg nicht ohne weiteres übertragen werden kann, daß vielmehr sowohl Rinds- und Hammeltalg, wie auch trübe schmelzende Handelstalge bei demselben Wassergehalt zum Teil recht weit voneinander abweichende Trübungstemperaturen zeigen.

Andererseits hat sich das Verfahren zur Bestimmung des Wassergehaltes im Schweineschmalz sehr gut bewährt. Es ist, um dieses nochmals hervorzuheben, leicht und schnell ausführbar und liefert dabei genauere Werte, wie das viel umständlichere und zeitraubendere Verfahren der amtlichen „Anweisung für die chemische Untersuchung von Fetten und Käsen“. Da eine Grenzzahl für den höchstzulässigen Wassergehalt im Schweineschmalz bislang nicht aufgestellt ist, schlägt Polenske unter Berücksichtigung des bislang in besseren Marken amerikanischen Schweineschmalzes beobachteten Wassergehaltes vor, Schweineschmalz seines Wassergehaltes wegen erst dann zu beanstanden, wenn seine konstante Trübungstemperatur über 75° liegt, d. h. wenn es mehr als 0,3 % Wasser enthält.

Wie nun bereits vorher ausgeführt wurde, enthielten von den hier nach dem Verfahren von Polenske untersuchten Proben Schmalz nur einige einen etwas höheren Wassergehalt wie 0,2 %, der aber in keinem Falle 0,3 % überstieg, sodaß hiernach der von Polenske vorgeschlagene höchstzulässige Grenzwert von 0,3 % Wasser für den Fabrikanten sicherlich keine Härte bedeutet.

Über den Nachweis von Saponin.

Von

Joh. Rühle.

Mitteilung aus dem Königlichen chemischen Laboratorium der Auslandsfleischbeschaustelle zu Stettin.

Der Nachweis eines Zusatzes von schaumbildenden Mitteln zu schäumenden Getränken, wie Limonaden und Bier, scheint nach dem wenigen, das sich hierüber in der Literatur vorfindet, zu urteilen, zurzeit noch nicht mit völliger Sicherheit möglich zu sein. Nach Frehse[1]) wird Saponin in Brauselimonaden nachgewiesen, indem man diese möglichst zur Trockene eindampft und den Rückstand mit Essigäther auszieht. Nach dem Verdunsten der erhaltenen Lösung hinterbleibt bei Anwesenheit von Saponin ein Rückstand, der mit konzentrierter Schwefelsäure Rotviolettfärbung gibt und beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Sapogenin übergeführt wird unter Entbindung eines Geruches nach Cedernholz. In Champagnerlimonaden hat ferner Frehse[2]) Glycyrrhyzin beobachtet, das mit konzentrierter Schwefelsäure dieselbe Farbenreaktion wie Saponin gibt. Bei einer Nachprüfung des von Frehse für den Nachweis von Saponin angegebenen Verfahrens gelang es mir in

[1]) Journ. Pharm. Chim. 1899, [6] 10, 13—16; diese Zeitschrift 1899, 2, 938—939.
[2]) Journ. Pharm. Chim. 1899, [6] 10, 347—348; diese Zeitschrift 1900, 3, 365.

wiederholten Fällen nicht, diesen Nachweis zu führen; in Anbetracht der äußerst geringen Löslichkeit des Saponins in Essigäther wie auch der dem Ausziehen geringer Mengen von Substanz wenig vorteilhaften sirupartigen Beschaffenheit des Rückstandes selbst, erscheint ein Versagen dieses Verfahrens nicht besonders erstaunlich. Demgegenüber läßt das Verfahren von Brunner[1]) von vornherein einen Erfolg erhoffen; es beruht im wesentlichen auf dem Ausschütteln des Saponins aus seiner Lösung mittels Phenols und dem Behandeln der erhaltenen Phenollösung mit Wasser und Äther-Petroläther: aus der wässerigen Lösung ist dann durch Eindampfen das Saponin, wenn vorhanden, zu gewinnen. Dieses Verfahren scheint zurzeit als das beste zum Nachweise von Saponin anerkannt zu sein, denn es ist z. B. in das „Schweizerische Lebensmittelbuch"[2]) aufgenommen worden und wird auch in dem „Lehrbuch der gerichtlichen Chemie" von Baumert[3]) an erster Stelle aufgeführt.

So einfach das genannte Verfahren nun auf den ersten Blick zu sein scheint, so bietet es doch ganz erhebliche Schwierigkeiten, den Rückstand soweit rein darzustellen, daß er einwandfrei die auf die Anwesenheit von Saponin schließen lassenden Farbenreaktionen gibt; ein Rückstand, der in wässeriger Lösung schäumt, ist verhältnismäßig viel leichter zu gewinnen. Da es aber meines Erachtens nicht genügt, den Nachweis des Vorhandenseins von Saponin allein auf das Eintreten des Schäumens der wässerigen Lösung des Rückstandes zu stützen, sondern auch einwandfreie Farbenreaktionen des Rückstandes hinzutreten müssen, so ist das Brunner'sche Verfahren durchaus nicht einfach in der Ausführung und erfordert die Beobachtung mancher Vorsichtsmaßregeln, die aus den kurzgefaßten, an den oben genannten drei Stellen gegebenen Vorschriften nicht hervorgehen. Aus dem Grunde gelang es auch hier zunächst nicht, mit dem Verfahren zu zufriedenstellenden Ergebnissen zu gelangen. Viele Versuche mit Limonaden und Bier, denen bekannte kleine Mengen Saponin zugesetzt worden waren, wurden ergebnislos durchgeführt. Erst nach methodischer Durcharbeitung des Verfahrens gelang es, eine Arbeitsweise zu finden, die gestattet, 0,02 g Saponin in 100 ccm Flüssigkeit mit Sicherheit nachzuweisen, wenn Brauselimonaden vorliegen, und seine Anwesenheit sehr wahrscheinlich zu machen, wenn es sich um Bier handelt.

Infolgedessen sollen die auf Anregung des Herrn Dr. Kühn, Vorstehers des hiesigen Laboratoriums, angestellten Versuche kurz besprochen und die daraufhin ausgearbeitete Arbeitsweise mitgeteilt werden.

Das zu den Versuchen verwendete Saponin war Saponinum purissimum von J. D. Riedel, A.-G. in Berlin. Es wurde in wässeriger Lösung, die in 1 Liter 0,5 g davon enthielt, verwendet. Das Saponin gab mit konzentrierter Schwefelsäure die charakteristische Farbenreaktion: Etwa 5 Minuten nachdem Saponin und Schwefelsäure gut miteinander verrieben worden war, trat am Rande des Tropfens eine Rosafärbung auf, die, unter Zunahme der Farbstärke und unter allmählichem Übergang in Purpurrot bis Rotviolett, nach der Mitte zu vorschritt; nach etwa $^1/_2$ Stunde war der ganze Tropfen schön rotviolett gefärbt. Von da ab verblaßte die Färbung und ging schließlich in Grau über. Mit Fröhde's Reagens (100 ccm konzentrierte

[1]) Diese Zeitschrift 1902, 5, 1197—1198.

[2]) Schweizerisches Lebensmittelbuch Bern 1907. Neukomm & Zimmermann; IV. Abschnitt S. 17.

[3]) Dr. Georg Baumert, Lehrbuch der gerichtlichen Chemie. 2. Auflage. Braunschweig 1907. Friedrich Vieweg & Sohn. 1, 390.

Schwefelsäure + 1 g Ammoniummolybdat) gab das Saponin etwa 1/4 Stunde nach dem Verreiben einen sofort im ganzen Tropfen entstehenden blauvioletten Farbton, der nach einer weiteren 1/4 Stunde in ein ziemlich reines Grün überging. Weiterhin verblaßte das Grün wieder und ging schließlich in Grau über. Daß die wässerige Lösung des Saponins stark schäumte, bedarf keiner besonderen Erwähnung.

In je 100 ccm der eben erwähnten Lösung dieses Saponins wurden Zucker, Glycerin, Dextrin, Weinsäure und Zuckerfarbe in wechselndem Verhältnisse gelöst und aus den so dargestellten Lösungen das Saponin nach Brunner wieder zu gewinnen versucht. Die dabei gemachten Beobachtungen sollen, soweit sie wesentlich für die Ausarbeitung einer sicheren Arbeitsweise erscheinen, bei den einzelnen Versuchen besprochen werden. Die verschiedenen hierbei benutzten Lösungen enthielten in 100 ccm:

1. Versuch:	0,05 g Saponin
2. „	0,05 „ „ + 2,5 g Saccharose
3. „	0,05 „ „ + 2,5 „ „ + 0,3 g Glycerin
4. „	0,05 „ „ + 2,5 „ Invertzuckersirup
5. „	0,05 „ „ + 2,5 „ Dextrin
6. „	0,05 „ „ + 2,5 „ „ + 0,3 g Glycerin
7. „	0,05 „ „ + 2,5 „ Saccharose + 2,5 g Dextrin
8. „	0,05 „ „ + 2,5 „ „ + 0,3 „ Weinsäure
9. „	0,05 „ „ + 2,5 „ „ + 0,3 „ „ + 2,5 g Dextrin
10. „	0,05 „ „ + 2,5 „ „ + 0,3 „ Glycerin + 2,5 „ „
11. „	0,05 „ „ + 2,5 „ „ + 0,3 „ „ + 2,5 „ „ + 0,3 g Weinsäure
12. „	0,05 „ „ + 2,5 „ „ + 0,3 „ „ + 0,3 g Weinsäure + 2,5 g Dextrin + 2,0 g Zuckerfarbe.

Wie ersichtlich, ist danach gestrebt worden, Lösungen darzustellen, die in ihrer Zusammensetzung Limonaden und diesen ähnlichen Getränken möglichst entsprechen, und es ist besonderer Wert auf einen möglichst hohen Extraktgehalt der Lösungen gelegt worden, um die Wiedergewinnung des Saponins in keiner Weise zu erleichtern. Der Zusatz von Dextrin zu den Lösungen No. 5—7 und No. 9—12 und von Zuckerfarbe zu der Lösung No. 12 sollte zugleich auch Bedingungen schaffen, wie sie bei der Untersuchung von Bier auf Saponin eintreten.

Zu den einzelnen Versuchen ist folgendes zu bemerken:

1. Versuch: 0,05 g Saponin in 100 ccm Wasser.

Bereits bei den früheren ergebnislos verlaufenen Versuchen war erkannt worden, daß eine einigermaßen scharfe Scheidung des ungelöst gebliebenen Phenols von der wässerigen Lösung nur nach Zusatz eines Salzes, als welches sich das bereits von Brunner angewendete Ammoniumsulfat sehr gut eignet, möglich ist und zwar ist soviel davon zu verwenden, daß die wässerige Lösung spezifisch schwerer als Phenol wird. Demgemäß wurden die 100 ccm Lösung mit 20 g Ammoniumsulfat versetzt und nach dem Lösen des Salzes im Scheidetrichter wiederholt stark mit 9 ccm Phenol (bei gewöhnlicher Temperatur fest) geschüttelt. Die Abscheidung des Phenols (etwa 5 ccm) geht verhältnismäßig schnell von statten, indes bildet sich an der Trennungsstelle zwischen Phenol und wässeriger Lösung eine schwache, blasige, emulsionsartige Schicht, die eine scharfe Trennung beider Teile erschwert und auch nach langem Stehen nicht verschwindet. Es empfiehlt sich, wie die späteren Versuche gezeigt haben, diese geringe blasige Schicht mit der wässerigen Lösung aus dem Scheidetrichter zu entfernen; ein hierdurch entstehender Verlust an Saponin wird durch die größere Reinheit des wiedergewonnenen Saponins mehr als ausgeglichen. Zu der Phenollösung des Saponins wurden nun 30 ccm

Wasser und ein Gemisch von 40 Teilen Äther und 20 Teilen Petroläther gefügt und geschüttelt. Es entstand eine starke Emulsion in der ätherischen Lösung, die sich nach Zusatz von dreimal je 20 ccm Äther verminderte und sich hauptsächlich an der Trennungschicht zwischen wässeriger und ätherischer Lösung ausbreitete. Ein weiterer Zusatz von 50 ccm Petroläther und danach von 5 ccm Alkohol konnte das Verschwinden der Emulsion nicht bewirken; nach dem Stehen über Nacht hatte sich diese aber doch wesentlich zusammengezogen, sodaß die wässerige Schicht ziemlich gut verlustlos abgelassen werden konnte. Nach dem Verdunsten der stark schäumenden wässerigen Lösung hinterblieb ein weißer Rückstand, der nach vorsichtigem Trocknen im Trockenschrank bei 100° 0,0450 g wog. Das Saponin war also zu 90% wiedergewonnen worden; es war völlig geruchlos und gab die beiden genannten Farbenreaktionen.

2. Versuch: 0,05 Saponin + 2,5 g Saccharose in 100 ccm Wasser.

Die 100 ccm Lösung wurden wie bei dem vorhergehenden Versuche mit 9 ccm Phenol ausgeschüttelt und die abgeschiedene Phenolschicht (etwa 5 ccm) mit 30 ccm Wasser und 100 ccm Äther geschüttelt. Petroläther wurde hierbei nicht verwendet, da dieser die Emulsion weder verhindern noch vermindern kann, wie wiederholte Versuche gezeigt hatten. Wohl aber wurden nach dem erstmaligen Ausschütteln des Phenols mit Wasser und Äther noch 4 ccm Alkohol (96%-ig) hinzugefügt, wodurch sich nach öfter wiederholtem Schütteln die Emulsionsschicht stark verringerte; nach längerem Stehen, am besten über Nacht, bildete sie nur noch ein dünnes Häutchen zwischen der wässerigen und der ätherischen Schicht, welches die Trennung beider nicht mehr hinderte. Nach dem Verdunsten der starkschäumenden wässerigen Lösung und vorsichtigem Trocknen bei 100° hinterblieben 0,0605 g eines völlig geruchlosen weißen Rückstandes, der die Farbenreaktionen auf Saponin deutlich zeigte. Das Saponin war also zuckerhaltig.

3. Versuch: 0,05 g Saponin + 2,5 g Saccharose + 0,3 g Glycerin in 100 ccm Wasser.

Die Ausführung dieses Versuches geschah wie beim vorhergehenden Versuche jedoch mit dem Unterschiede, daß die erhaltenen 5 ccm Phenollösung zunächst, um Zucker und Glycerin möglichst aus dem Phenol zu entfernen, mit 50 ccm einer Ammoniumsulfatlösung (10 : 50) gewaschen wurden; einen besonderen Erfolg hatte diese Maßregel indes anscheinend nicht. Die beim Schütteln der Phenollösung mit 30 ccm Wasser, 100 ccm Äther und 4—5 ccm Alkohol entstandene Emulsion hatte sich beim Stehen über Nacht wieder auf ein dünnes Häutchen zwischen den Schichten zusammengezogen, das ihre Trennung nicht mehr hinderte. Auch bei den folgenden Versuchen ist diese Emulsionsbildung eingetreten; jedoch ist es stets gelungen, sie zum Teil durch den Alkoholzusatz, zumeist aber durch 12—24-stündiges ruhiges Stehenlassen auf ein unschädliches Maß zurückzuführen. Zumeist bildete die Emulsion, wie bereits angegeben, ein zum Teil ganz dünnes Häutchen zwischen den Schichten, das deren Trennung nicht hinderte und wesentliche Verluste an Saponin nicht mehr bedingen konnte. In diesem wie in den späteren Fällen war es, wie hier ein für alle Mal betont sein mag, indes nicht möglich, auf dem angegebenen Wege von vornherein ein reines Saponin zu gewinnen; stets war es vielmehr mehr oder weniger mit den anderen Bestandteilen der Lösung verunreinigt. Im vorliegenden Versuche bestand der Rückstand der wässerigen Lösung nach dem Trocknen bei 100° aus 0,0960 g einer weißen, geruchlosen Substanz, die in Wasser stark schäumte und die beiden Farbenreaktionen auf Saponin deutlich und entscheidend gab.

4. Versuch: 0,05 g Saponin + 2,5 g Invertzuckersirup in 100 ccm Wasser.

Bei genau gleicher Ausführung des Versuches wurden erhalten 0,0600 g einer rein weißen, trocknen Substanz, die sich auf Grund des Schäumens ihrer wässerigen Lösung und ihrer Farbenreaktionen als saponinhaltig erwies.

5. Versuch: 0,05 g Saponin + 2,5 g Dextrin in 100 ccm Wasser.

Nach Brunner sollen dextrinhaltige Flüssigkeiten nach dem Eindampfen auf 100 ccm mit dem doppelten Volumen Alkohol von 96 Vol.-% vermischt werden; das Filtrat vom Rück-

stande soll dann weiter mit Wasser und Tierkohle versetzt, entgeistet und warm filtriert werden. Diese Lösung ist dann mit Phenol auszuschütteln. Da sich hierbei das Dextrin nicht gut abschied und filtrierbare Lösungen nicht erhalten werden konnten, wurde folgendermaßen verfahren: Die 100 ccm Lösung wurden auf etwa 20 ccm eingedampft und sofort mit 150 ccm Alkohol (96 %-ig) gefällt. Nach etwa 1/2 Stunde wurde auf dem Wasserbade bis zum Sieden des Alkohols erhitzt und sofort filtriert. Das Erhitzen geschah, um alles Saponin in Lösung zu bringen und etwaigen Verlusten daran durch Mitausfallen bei der Dextrinfällung möglichst vorzubeugen. Das klare alkoholische Filtrat wurde nach Wasserzusatz völlig entgeistet, der Rückstand mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt, mit 20 g Ammoniumsulfat versetzt und, wie angegeben, mit 9 ccm Phenol ausgeschüttelt u. s. w. Die schließlich erhaltene wässerige Lösung war schwach gelblich gefärbt, schäumte stark und roch nicht nach Phenol. Sie hinterließ einen nach dem Trocknen bei 100° bräunlichen, nicht schmierigen Rückstand, der die beiden Farbenreaktionen auf Saponin deutlich gab, nur im Anfang waren sie etwas durch Braunfärbung beeinträchtigt. Der Rückstand wurde deshalb zweimal je 20 Stunden mit je etwa 10 ccm Aceton behandelt, wobei sich dieses gelblich färbte. Der schließlich erhaltene, noch bräunliche Rückstand gab die Farbenreaktionen ohne jede Beeinträchtigung durch Braunfärbung völlig einwandfrei. Der letzte Rückstand wog nach dem Trocknen im Trockenschrank 0,0875 g.

6. Versuch: 0,05 g Saponin + 2,5 g Dextrin + 0,3 g Glycerin in 100 ccm Wasser.

Es wurde genau wie beim vorhergehenden Versuch angegeben verfahren. Die Phenolschicht war deutlich von der wässerigen Schicht getrennt und ebenso beschränkte sich nach dem Stehen über Nacht die Emulsionsbildung auf eine dünne Schicht zwischen der wässerigen und der ätherischen Lösung, die nicht störte. Die schließlich erhaltene wässerige Saponinlösung war nur schwach gelblich gefärbt. Der Rückstand hiervon war schwach bräunlich und schmierig; er wurde 24 Stunden mit im ganzen 75 ccm Aceton behandelt; es verblieb danach nach dem Trocknen bei 100° ein schwach bräunlicher, nicht mehr schmieriger Rückstand, der 0,0720 g wog und beide Farbenreaktionen deutlich und entscheidend gab.

7. Versuch: 0,05 g Saponin + 2,5 g Saccharose + 2,5 g Dextrin in 100 ccm Wasser.

Es wurde genau wie beim 5. Versuche angegeben verfahren, mit dem Unterschiede, daß die Phenollösung außer wie bisher mit 100 ccm Äther und 4 ccm Alkdhol mit 50 ccm Wasser ausgeschüttelt wurde. Es empfiehlt sich, vor dem Ausschütteln der Phenollösung mit Wasser und Äther die Wandungen des Scheidetrichters durch kräftiges Schwenken der Phenollösung möglichst von Resten der wässerigen Lösung zu befreien, um der Verunreinigung des Saponins möglichst vorzubeugen. Da die Reinigung der schließlich erhaltenen Rückstände durch Digerieren mit Aceton leichter vonstatten geht, wenn sie im Exsiccator und nicht bei 100° getrocknet werden, so ist das Trocknen der Rückstände von jetzt ab durch zum Teil mehrtägiges Trocknen im Exsiccator vorgenommen worden. Der bei diesem Versuche erhaltene, im Exsiccator getrocknete und 6 Stunden mit Aceton digerierte Rückstand war schwach gelblich gefärbt, wog 0,0810 g, schäumte in wässeriger Lösung und gab die beiden Farbenreaktionen deutlich und entscheidend.

8. Versuch: 0,05 g Saponin + 2,5 g Saccharose + 0,3 g Weinsäure in 100 ccm Wasser.

Die 100 ccm der Lösung wurden zunächst nach Brunner mit gefälltem Magnesiumcarbonat neutralisiert; dann wurde vom Überschusse davon abfiltriert und das neutrale Filtrat wie beim 2. Versuch angegeben weiter behandelt. Der schließlich erhaltene geruchlose weiße Rückstand wog nach dem Trocknen im Exsiccator 0,0650 g, schäumte in wässeriger Lösung und gab deutlich die beiden Farbenreaktionen auf Saponin.

9. Versuch: 0,05 g Saponin + 2,5 g Saccharose + 0,3 g Weinsäure + 2,5 g Dextrin in 100 ccm Wasser.

Nach dem Neutralisieren mit Magnesiumcarbonat wurde wie beim 7. Versuch angegeben weiter verfahren. Der erhaltene braune Rückstand war nach 36-stündigem Trocknen im Exsiccator trocken und firnisartig geworden; nach 12-stündigem Stehen mit Aceton war er hellbraun geworden, wog 0,0800 g, schäumte in wässeriger Lösung und gab die beiden Farbenreaktionen auf Saponin deutlich und entscheidend.

10. Versuch: 0,05 g Saponin + 2,5 g Saccharose + 0,3 g Glycerin + 2,5 g Dextrin in 100 ccm Wasser.

Es wurde wie beim 7. Versuch angegeben verfahren. Der braune Rückstand wurde 36 Stunden im Exsiccator getrocknet und danach 12 Stunden mit Aceton behandelt, wonach er ein hellbraunes Aussehen erlangte. Sein Gewicht betrug 0,0965 g. Er schäumte in wässeriger Lösung und gab beide Farbenreaktionen deutlich.

11. Versuch: 0,05 g Saponin + 2,5 g Saccharose + 0,3 g Glycerin + 2,5 g Dextrin + 0,3 g Weinsäure in 100 ccm Wasser.

Es wurde wie beim 9. Versuch angegeben verfahren. Der schließlich erhaltene getrocknete Rückstand war nach 12-stündigem Digerieren mit Aceton schwach gelblich und trocken, schäumte stark in wässeriger Lösung und gab beide Farbenreaktionen deutlich. Das Gewicht des Rückstandes nach der Reinigung mit Aceton betrug 0,1190 g.

12. Versuch: 0,05 g Saponin + 2,5 g Saccharose + 0,3 Glycerin + 0,3 g Weinsäure + 2,5 g Dextrin + 2,0 g Zuckerfarbe in 100 ccm Wasser.

Es wurde wie beim 9. Versuch angegeben verfahren mit dem Unterschiede, daß die Fällung der Dextrine wiederholt wurde, da die nach dem erstmaligen Fällen erhaltene gelbe wässerige Lösung noch große Mengen davon enthielt. Der schließlich erhaltene braune Rückstand wurde nach dem Trocknen im Exsiccator zweimal je 24 Stunden mit Aceton digeriert. Die danach erhaltene Substanz war noch immer tiefbraun gefärbt, schäumte stark in wässeriger Lösung und gab die Reaktion mit Fröhde's Reagens, wenn auch durch Braunfärbung etwas beeinträchtigt. Die empfindliche Reaktion mit Schwefelsäure trat nicht ein oder wurde durch die starke Braunfärbung der Schwefelsäure verdeckt. Ein völlig einwandfreier Nachweis des Saponins, wenn man dazu das Eintreten der beiden Farbenreaktionen verlangt, wäre also in diesem Falle nicht geglückt.

Aus diesen Versuchen geht zunächst hervor, daß das Verfahren ohne jede Überstürzung durchgeführt werden muß, und daß insbesondere die Trennung der Phenollösung von der ursprünglichen wässerigen Lösung und hierauf die Trennung der nach dem Ausschütteln des Phenols entstandenen wässerigen und ätherischen Schichten längerer Zeit bedarf, im letzteren Falle aus dem Grunde, weil nur dann die Emulsionsschicht weit genug zurückgeht, um eine scharfe Trennung der wässerigen Schicht von der ätherischen zu gestatten und den Verlust an Saponin möglichst gering zu gestalten.

Die Ausführung des Verfahrens ergibt sich nach dem Vorstehenden von selbst. Um es kurz zu wiederholen sind Brauselimonaden und ähnliche Getränke, gegebenenfalls nach dem Neutralisieren mit Magnesiumcarbonat, auf 100 ccm zu bringen, mit 20 g Ammoniumsulfat zu versetzen und mit etwa 9 ccm Phenol kräftig wiederholt auszuschütteln. Nach dem Ablassen der wässerigen Schicht ist die Phenollösung mit etwa 50 ccm Wasser, 100 ccm Äther und, wenn nötig, zur Verminderung

der Emulsionsbildung mit etwa 4 ccm Alkohol zu schütteln. Nach hinreichender Trennung der Schichten, die in der Regel nach 12—24 Stunden eingetreten ist, wonach sich die Emulsionsschicht zumeist auch bis auf ein höchstens 1—2 mm dünnes Häutchen zwischen den beiden Lösungen vermindert hat, ist die wässerige Lösung abzulassen und einzudunsten. Der im Exsiccator getrocknete Rückstand ist je nach seinem Zustande unmittelbar oder erst nach Reinigung mit Aceton auf einen Gehalt an Saponin zu prüfen. Handelt es sich um dextrinhaltige Flüssigkeiten, so sind die Dextrine zunächst, wie beim 5. Versuch angegeben wurde, abzuscheiden; erst dann ist mit der hiernach erhaltenen wässerigen Lösung wie vorstehend ausgeführt zu verfahren.

Zur Prüfung des Verfahrens wurde eine Champagnerweiße, ein alkohol- und dextrinfreies, schäumendes Getränk von fruchtartigem Geruch und Geschmack, die auf 100 ccm mit 0,02 g Saponin versetzt worden war, auf Saponin geprüft. Der erhaltene Rückstand war infolge der Färbung der Champagnerweißen mit einem künstlichen Farbstoffe tiefbraun gefärbt; er wurde 24 Stunden mit Aceton digeriert, nach welcher Zeit die Färbung des Rückstandes in Dunkelgelb übergegangen war. Der Rückstand gab die beiden Farbenreaktionen deutlich und entscheidend; seine wässerige Lösung schäumte stark. Der Nachweis des Saponins war in diesem Falle einwandfrei erbracht. Ein Teil der Champagnerweißen ohne Saponinzusatz in gleicher Weise behandelt, gab als Rückstand eine braune schmierige Masse, die nach dem Behandeln mit Aceton weder in Wasser schäumte, noch die Farbenreaktionen gab. In gleicher Weise wurde ein dunkeles Bier, in einer hiesigen Brauerei nach Münchener Art gebraut, auf je 100 ccm mit 0,02 g Saponin versetzt und nach dem angegebenen Verfahren behandelt. Der erhaltene Rückstand gab nach zweimaligem, je 24-stündigem Digerieren mit Aceton eine schwach positive Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure, eine deutliche Reaktion mit Fröhde's Reagens und schäumte stark in wässeriger Lösung. Der Nachweis des Saponins dürfte demnach auch in diesem Falle als gelungen anzusehen sein.

Nach den vorstehenden Ausführungen hat sich somit das Brunner'sche Verfahren zum Nachweise des Saponins als durchaus brauchbar erwiesen. Es ist zu wünschen, daß es öfter zur Anwendung kommen möchte, als dies bis jetzt anscheinend der Fall gewesen ist, damit festgestellt werde, welchen Umfang die Verwendung des Saponins bei der Herstellung von schäumenden Getränken zurzeit angenommen hat und damit dann auf eine Kennzeichnung seiner Verwendung gedrungen werden kann, solange ein Verbot seiner Verwendung nicht besteht oder aus hygienischen Gesichtspunkten nicht begründet werden kann. Da unzweifelhaft auch andere Schaummittel als Saponin verwendet werden, so ist beabsichtigt, Versuche zum Nachweise auch solcher anzustellen und insbesondere festzustellen, ob sie sich, wie z. B. Frehse für Glycyrrhyzin angibt, dem Saponin ähnlich verhalten bezw. worin sie sich von diesem unterscheiden.

Eine neue Reaktion zur Unterscheidung von roher und erhitzter Milch sowie zum Nachweise von Wasserstoffsuperoxyd in der Milch.

Von

W. Percy Wilkinson und **Ernst R. C. Peters.**

Mitteilung aus dem Government Laboratory of Victoria in Melbourne (Australien).

Die zurzeit bekannten Verfahren zur Unterscheidung von roher und gekochter bezw. auf mindestens 78⁰ erhitzter Mich beruhen hauptsächlich auf zwei Reaktionen:

1. auf der Koagulierung des Käsestoffs und dem Nachweise des Albumins im Filtrat;
2. auf der Freimachung des Sauerstoffs aus Wasserstoffsuperoxyd durch Enzyme der Milch und dem Nachweise dieses Sauerstoffes durch geeignete Mittel.

Die Verfahren, welche auf der Koagulierung des Käsestoffs und dem Nachweise des Albumins im Filtrate beruhen, sind meistens umständlich und zeitraubend, weshalb zum Nachweise gekochter Milch hauptsächlich die Verfahren, welche der zweiten Gruppe angehören, angewendet werden.

Babcock[1]) hat im Jahre 1889 gefunden, daß ungekochte Milch, mit Wasserstoffsuperoxyd vermischt, dieses in freien Sauerstoff und Wasser zerlegt, während gekochte Milch hierzu nicht imstande ist. Seitdem haben sich zahlreiche Forscher bemüht, die Ursache für diese Reaktion zu finden. In einer interessanten Mitteilung über die Enzyme der Milch spricht sich Neumann Wender[2]) dahin aus, daß diese Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds durch ein Enzym der Milch hervorgerufen werde. Dieses Enzym, welches er Peroxydase nennt, ist eine Anaeroxydase, welche Sauerstoff aus Peroxyden freimacht und denselben auf oxydierbare Substanzen überträgt. Die Peroxydase wird bei einer Temperatur von 78⁰ inaktiv und bei höherer Temperatur zersetzt. Diese Eigenschaft der Milch versuchte V. Storch[3]) zur Unterscheidung von gekochter und ungekochter Milch zu verwenden, und er empfahl die Einwirkung des Sauerstoffs auf Jodkalium-Stärkelösung als eine geeignete Farbenreaktion; er machte ferner darauf aufmerksam, daß auch einige organische Verbindungen wie Guajakol, Hydrochinon, α-Naphtol, Paraphenylendiamin, Pyrogallussäure u. a. sich für diesen Zweck gut eignen und erklärte schließlich das Paraphenylendiamin, welches bei Gegenwart von aus Wasserstoffsuperoxyd freigemachtem Sauerstoff die Milch blau färbt, als das geeignetste Mittel. Seit Storch's Veröffentlichungen haben viele andere Forscher seine Ergebnisse nachgeprüft. F. Schaffer[4]), Utz[5]), M. Siegfeld[6]) und andere erklärten ebenfalls die Paraphenylendiamin-Reaktion als die empfehlenswerteste. du Roi

---

[1]) S. M. Babcock, The Constitution of Milk etc. — Agric. Experim. Stat. University of Wisconsin, Madison 1889, Bull. No. 18.

[2]) Österr. Chem.-Ztg. 1903, **6**, 1.

[3]) V. Storch, 40de Beretning fra den kgl. Veterinar og Landbohojskoles Laboratorium for landokonomiske Forsorg. Kjobenhavn 1898, A. Bang, 46 Seiten.

[4]) Schweiz. Wochenschr. Chem. u. Pharm. 1900, **38**, 169 u. 209.

[5]) Pharm. Zentralhalle 1901, **42**, 149—150.

[6]) Milch-Ztg. 1901, **30**, 723—725.

und Köhler[1]) suchten nach einem billigeren Mittel als dem Paraphenylendiamin und veröffentlichten ihre Erfahrungen mit Jodkalium-Stärkelösung, welche, wie oben erwähnt, bereits im Jahre 1899 von Storch benutzt, aber als nicht empfindlich genug verworfen war. Utz[2]) trat später auf Grund seiner Erfahrungen der Ansicht von du Roi und Köhler bei, daß die Reaktion mit Jodkalium-Stärkelösung von größerer praktischer Bedeutung sei als die Storch'sche Paraphenylendiamin-Reaktion wegen der geringen Haltbarkeit der Paraphenylendiamin-Lösung und des wesentlich höheren Preises dieses Präparates. M. Siegfeld[3]) unterwarf im Jahre 1903 alle bis dahin bekannten Verfahren einer eingehenden Prüfung und kam zu der Überzeugung, daß die Paraphenylendiamin-Reaktion alle anderen an Empfindlichkeit übertreffe, und dieses Verfahren wurde denn auch später in Italien (1904), Frankreich (1905) und in der Schweiz (1905) als amtliche Methode zur Unterscheidung roher und gekochter Milch angenommen.

Obgleich die Paraphenylendiamin-Reaktion jetzt wohl am meisten verwendet wird, so ist sie doch nicht ganz einwandfrei. Die beiden Einwände, welche du Roi und Köhler sowie Utz in bezug auf Haltbarkeit und Preis des Paraphenylendiamins machten, fanden wir bestätigt, dazu kommt noch ein dritter Nachteil, nämlich daß die Reaktion an Deutlichkeit zu wünschen übrig läßt.

Wir sahen uns daher nach einer geeigneteren Substanz um und fanden eine solche im Benzidin (Paradiamidodiphenyl $NH_2(C_6H_4)_2NH_2$). Die alkoholische Lösung des essigsauren Benzidins gibt mit aus Wasserstoffsuperoxyd freigemachtem Sauerstoff eine starke Blaufärbung. Die Reaktion wird in ähnlicher Weise wie die mit Paraphenylendiamin ausgeführt.

Zu 10 ccm der zu prüfenden Milch fügt man 2 ccm einer etwa 4%-igen alkoholischen Benzidinlösung hinzu, dann 2—3 Tropfen Essigsäure — welche Menge zur Gerinnung der Milch hinreichend ist — und schließlich 2 ccm einer 3%-igen Wasserstoffsuperoxydlösung. Bei ungekochter Milch tritt sofort deutliche Blaufärbung ein. Es ist ratsam, die Lösung des Wasserstoffsuperoxyds an der Wandung des schräg gehaltenen Reagensglases hinunterfließen zu lassen, anstatt sie mit der Milch zu mischen. Milch, die bis 78° C oder darüber erhitzt worden ist, bleibt unverändert.

Wir haben die Paraphenylendiamin-, Guajak- und Benzidin-Reaktionen mit einander verglichen und fanden, daß bei allen drei Reagenzien die Erscheinung bei auf 79° C erwärmter Milch ausbleibt, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

Erhitzungsgrad °C	Paraphenylendiamin-Reaktion	Guajak-Reaktion	Benzidin-Reaktion
70°	stark	stark	stark
75°	stark	stark	stark
77°	weniger stark	weniger stark	weniger stark
78°	schwach	0	schwach
79°	0	0	0
80°	0	0	0

Wir haben ferner Mischungen von roher und gekochter Milch hergestellt, um festzustellen, welcher Prozentsatz von roher Milch sich noch durch die Benzidin-Reaktion

[1]) Milch-Ztg. 1902, 31, 17—18.
[2]) Daselbst 1902, 31, 145—146.
[3]) Zeitschr. angew. Chemie 1903, 16, 764.

erkennen läßt, und fanden, daß Mischungen mit 15% roher Milch noch deutliche Blaufärbungen geben. Bei einem Gehalte von 10% roher Milch ist die Reaktion schwächer und 5% rohe Milch lassen sich bereits nicht mehr nachweisen.

Die Vorteile, welche die Benzidin-Reaktion bietet, sind:

1. Die Reaktion ist zuverlässiger als die Guajak- oder Jodkalium-Stärke-Reaktionen und sie ist
2. empfindlicher und intensiver als die Paraphenylendiamin-Reaktion.
3. Der Preis des Benzidins beträgt nur 1/8 von dem des Paraphenylendiamins und 1/3 von dem des Jodkaliums; es verdient deswegen schon den Vorzug.
4. Die alkoholische Lösung des Benzidins, in einem geschlossenen Gefäß aufbewahrt, hält sich lange Zeit. Eine Lösung, welche wir im Oktober 1907 hergestellt hatten, war im März 1908 noch brauchbar.

Das Benzidin kann ebenfalls als ein empfindliches Reagens auf Wasserstoffsuperoxyd gebraucht werden. Man versetzt etwas ungekochte Milch mit alkoholischer Benzidinlösung, fügt Essigsäure hinzu und schließlich die auf Wasserstoffsuperoxyd zu prüfende Flüssigkeit. Die Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd gibt sich alsdann durch die Blaufärbung zu erkennen.

Wir haben diese Methode im hiesigen Staatslaboratorium seit den letzten 12 Monaten bei Milchuntersuchungen gebraucht, und hat sich dieselbe als durchaus zuverlässig bewährt.

Melbourne, den 17. März 1908.

Zur Kenntnis der Zusammensetzung der Eselinmilch.

Von

Dr. **Benno Wagner** in Bad Salzbrunn.

Im Herbst 1906 veröffentlichte ich in dieser Zeitschrift[1]) eine größere Reihe von Fettbestimmungen von Eselinmilch, die sich über mehrere Jahre erstreckte und deren Ergebnisse einen Durchschnittswert von 0,125% Fett lieferten. Um so auffallender erschien es mir, daß im vergangenen Sommer (1907) von Mitte Juli an der Fettgehalt der hierselbst zu Kurzwecken benutzten Eselinmilch ganz erheblich anstieg. Während bis dahin meist 0,1% Fett gefunden wurde, dann und wann einmal 0,2%, traten jetzt Zahlen von 0,4, 0,5, 0,6, 1,0 und sogar 1,5% wiederholt auf[2]).

Eingehende Nachforschungen über die Ursache des starken Anstiegs im Fettgehalt ergaben folgendes: In der Haltung der Eselherde hatte sich nichts geändert es war auch noch der gleiche Stamm, der von jeher zur Milchlieferung gehalten worden war. Dagegen wurde mir mitgeteilt, daß man in die Notwendigkeit versetzt worden war,

---

[1]) Diese Zeitschrift 1906, 12, 658—659.

[2]) Um dieselbe Zeit teilte Siegfeld (Hildesheimer Molkereizeitung 1907, 719) einige Analysen von Stutenmilch mit, bei welcher er einen Fettgehalt von 0,2—0,35% feststellte. Siegfeld bezieht sich in der betreffenden Arbeit auf meine oben erwähnte Veröffentlichung, indem er darauf hinweist, daß seine Ergebnisse mit den meinigen einigermaßen korrespondieren, was bei der nahen Verwandtschaft von Pferd und Esel ganz erklärlich ist.

einige Stuten bedeutend kürzere Zeit nach dem Abfohlen zum Melken zu benutzen als sonst, weil mehrere Stuten „verfohlt“ d. h. abortiert hatten [1]).

Es lag also die Vermutung nahe, daß die Milch kurz nach dem Abfohlen bedeutend fettreicher sei, als einige Monate später. Um darüber ein Urteil zu gewinnen, wollte ich möglichst während der Dauer einer Laktation in kurzen Zeitabschnitten bei einer Eselin die Zusammensetzung der Milch kontrollieren. Ich ließ deshalb ein bestimmtes Tier, welches kurz vorher abgefohlt hatte, an den Versuchstagen um 5 Uhr nachmittags melken, einerseits um Verwechselungen mit den übrigen Stuten zu vermeiden, welche stets nur früh morgens gemolken wurden, andererseits um dem Fohlen nicht nach den Nachtstunden die Nahrung zu beeinträchtigen.

Leider war mir die vollständige Durchführung der Untersuchung wegen Überhäufung mit anderen Arbeiten nicht möglich, dennoch möchte ich die interessanten Ergebnisse mitteilen.

No.	Zeit seit dem Abfohlen	Spezifisches Gewicht	Trockensubstanz %	Fett %	Eiweißstoffe (N × 6,35) %	Milchzucker %	Asche %
1	1 Tag	1,0279	17,667	8,116	2,655	6,616	0,506
2	5 Tage	1,0355	13,127	2,587	2,308	7,600	0,710
3	13 „	1,0350	12,697	2,800	2,649	6,800	0,590
4	21 „	1,0348	11,234	1,610	2,368	6,961	0,573
5	35 „	1,0364	12,099	1,550	2,494	7,390	0,563

Betrachten wir diese Analysenwerte, so bemerken wir, daß der Stickstoffgehalt, welcher der Übersichtlichkeit wegen auf Eiweißstoffe umgerechnet worden ist, einigermaßen konstant bleibt. Auch der Gehalt an Milchzucker, welcher bei der Analyse No. 1 zu gunsten des Fettgehaltes vermindert ist, weist keine sehr großen Schwankungen auf. Dagegen fallen uns die großen Differenzen im Fettgehalt an den verschiedenen Tagen auf. Einen Tag nach dem Abfohlen finden wir über 8 % Fett im Gegensatze zu den minimalen Fettmengen in späteren Abschnitten der Laktation, von denen ich früher Mitteilung machte. Der Fettgehalt wurde in einer Probe von mehr als $^1/_4$ Liter bestimmt, eine Milchmenge wie man sie nur selten auf einmal von einem Tiere gewinnen kann. Fünf Tage nach dem Abfohlen haben wir nur noch 2,6 % Fett, nach 13 Tagen 2,8 % und nun folgt ein weiteres starkes Absinken auf 1,6 % und 1,55 %.

Die Ergebnisse der Fettbestimmung sind zunächst durch die Gerber'sche Methode als Vorprobe, dann nach dem Röse-Gottlieb'schen Verfahren unter Verwendung der von Röhrig abgeänderten Röhren erhalten worden.

[1]) Ich möchte hier kurz auf die Schwierigkeiten der Haltung von Eseln für die Milchlieferung hinweisen. Da die Trächtigkeit der Eselstuten 11 Monate währt, so muß man bereits über ein Jahr früher die Tiere decken lassen und zwar die einzelnen Tiere in bestimmten Abständen, um immer über die nötige Milchmenge verfügen zu können, ohne die jungen Tiere zu schädigen. Im allgemeinen wird das Muttertier nicht früher als sechs Wochen nach dem Abfohlen zum ersten Male gemolken. Wenn nun ein unvorhergesehenes Ereignis, wie das oben erwähnte Verfohlen einiger Tiere, eintritt, so wird das ganze Programm verschoben und es müssen die Eselstuten schon kurze Zeit nach dem Abfohlen gemolken werden. Erwähnt sei noch, daß es oft nicht leicht ist, die Eselstuten überhaupt zu decken und daß oft ein Tier, von dem man Nachzucht erwartet, sich als nicht trächtig erweist. An ein reines Ausmelken der Tiere wie in einem Kuhstalle ist natürlich nicht zu denken, es ist deshalb fast unmöglich richtige Durchschnittsproben zu erlangen. Manche Eselstute gibt nicht mehr wie $^1/_4$ Liter und auch das nur unter den größten Schwierigkeiten.

Referate.

Allgemeine analytische Methoden und Apparate.

E. Rupp: Über eine einheitliche Ursubstanz für Acidimetrie und Alkalimetrie. (Chem.-Zeitg, 1907, **31**, 97—98.) — Verf. empfiehlt den von Rimbach als Urtitersubstanz zur Einstellung von Normalsäuren vorgeschlagenen Borax auch zur Einstellung von Normallaugen, da Borax wie Borsäure nach Jörgensen in glycerin- (mannit-) haltiger Lösung unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator durch Alkalilauge oder Barytwasser scharf titrierbar ist. Eine Boraxlösung erfordert auf Glycerinzusatz ebensoviel Normallauge zur Sättigung, als sie ohne Glycerin Normalsäure erfordert. Bei Anwendung von Glycerin ist dessen etwaiger Säuregehalt zu berücksichtigen: 10 ccm Glycerin werden mit Phenolphtaleinlösung und etwa 5 ccm Wasser versetzt, mit Lauge eben sichtbar angerötet, dann 10—20 ccm $^1/_{10}$-Boraxlösung (19,11 g durch Umkrystallisieren gereinigter, an der Luft getrockneter Borax im Liter) zugefügt und mit Lauge bis zur Rötung titriert.

G. Sonntag.

H. Mastbaum: Aufschließkolben für stoßende Substanzen. (Chem.-Zeitg. 1901, **31**, 329.) — Das Stoßen des kochenden Schwefelsäuregemisches beim Aufschließen von Düngemitteln, Pflanzenstoffen, Erden zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl rührt meist von der Gegenwart von Sandkörnern her. Hiergegen kann man sich schützen, wenn man einen Kolben verwendet, an dem man in der Zone des unteren Drittels eine kleine Ausbuchtung angeblasen hat. Wenn das Stoßen beginnt, so läßt man die Sandkörner sich in der Ausstülpung sammeln, dreht dann den Kolben ein wenig um seine Achse, sodaß man die Flüssigkeit möglichst klar erhält, und kocht die Aufschließung zu Ende.

G. Sonntag.

M. A. Rouchèse: Neues Verfahren zur Ammoniakbestimmung. (Journ. Pharm. Chim. 1907, [6] **25**, 611—617.) — Verf. benutzt die Bildung von Hexamethylentetramin aus Ammoniak und Formaldehyd zur Bestimmung des Ammoniaks in Salzen. Bei Überschuß von Formaldehyd wird die durch 20%-iges Formaldehyd in Freiheit gesetzte Säure mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge zurücktitriert unter Verwendung von Phenolphtalein als Indikator. Eine Korrektur muß jedoch angebracht werden, weil die Ammoniaksalze auf den Indikator hemmend einwirken; diese Korrektur beträgt 0,1 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge für 3 ccm einer $^1/_{10}$ N.-Ammoniaklösung, bei geringem Gehalt der Lösung an Ammoniak. Es dürfen überhaupt nur sehr verdünnte Lösungen zur obigen Titration verwendet werden; saure Lösungen sind vorher zu neutralisieren. Dieses Verfahren kann sowohl zur Bestimmung des nach Kjeldahl gewonnenen Ammoniaks bei der Bestimmung des Gesamtstickstoffs verwendet werden, als auch des Harnstoffs nach Folin und des Ammoniaks im Harn, wobei die Anwesenheit des Harnstoffs nicht stört.

A. Behre.

E. Bourquelot: Über den Nachweis der Saccharose in den Pflanzen mit Hilfe von Invertin. (Arch. Pharm. 1907, **245**, 164—171.) — Das Verfahren zum Nachweise der Saccharose in Pflanzen beruht auf der hydrolysierenden Wirkung des Invertins, der von anderen Zuckerarten nur noch die Raffinose, die Gentianose und die Stachyose unterliegen. Zur Gewinnung eines von anderen Enzymen freien Invertins wird frische Oberhefe („Bäcker-Hefe") mit wenig sterilisiertem Wasser angerührt, das rasch abgesaugt wird; dann wird die Hefe mit dem 8—10-fachen Gewicht Alkohol von 95 % verrührt und 12—15 Stunden absetzen gelassen; die Masse wird auf einem Büchner'schen Filter abgesaugt, mit wenig Alkohol und Äther ausgewaschen und bei 30—35° getrocknet. Zum Gebrauche wird 1 g mit 100 ccm Thymolwasser angerieben und die Flüssigkeit filtriert, oder man verwendet das

trockene Pulver, das keine lebenden Zellen mehr enthält, selbst. Die zu untersuchenden Gewebe müssen so behandelt werden, daß die vorhandene Saccharose vollständig ausgezogen, begleitende Enzyme aber gleichzeitig zerstört werden. Die frischen oder trockenen Pflanzenteile werden zerschnitten, und man läßt die Stücke unmittelbar in siedenden Alkohol fallen, sodaß das Sieden nicht unterbrochen wird. Die alkoholische Lösung wird mit Calciumcarbonat versetzt und der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit so viel Thymolwasser aufgenommen, daß die Zahl der ccm der Lösung gleich ist der Zahl in g, die von dem Pflanzenteil in Arbeit genommen wurde; meist genügen 250 g der Pflanzenorgane. Die Lösung (250 ccm) wird in zwei Teile, zu 50 und 200 ccm geteilt; beide Lösungen werden, nachdem zu der zweiten 1 g Hefenpulver zugesetzt worden ist, in verschlossenen Gläsern in einen Wärmeschrank von 25—30^{0} gestellt. Nach 2 Tagen führt man den ersten Versuch aus: je 20 ccm aus beiden Flaschen werden mit 4 ccm Bleiessig geklärt und nach dem Filtrieren polarisiert. Wenn Saccharose vorhanden ist, so wird die mit Hefe versetzte Lösung im Vergleich zu der anderen Lösung eine Linksdrehung zeigen. Vervollständigt wird der Versuch durch eine Bestimmung des reduzierenden Zuckers in beiden Flüssigkeiten. Der durch Berechnung gefundene Wert für die Drehungsänderung der invertierten Saccharose muß alsdann gleich sein der beobachteten. Sind diese Werte ausnahmsweise verschieden, so muß man annehmen, daß das untersuchte Organ andere Polysaccharide enthält. Das Verfahren kann zur quantitativen Bestimmung benutzt werden, indem man täglich neue Versuche anstellt, bis die hydrolytische Wirkung des Invertins beendet ist, also zwei aufeinanderfolgende Versuche dieselben Ergebnisse liefern. Verf. und andere Forscher haben mittels dieses Verfahrens bei einer sehr großen Zahl von Pflanzenarten nicht nur in den Reserveorganen (Wurzeln, Rhizome, Knollen, Rinde und Samen), sondern auch in den Blättern Saccharose nachgewiesen, in einigen durch Invertin spaltbare andere Zucker. Es scheint daher, daß die Saccharose ein notwendiges Prinzip für den Stoffwechsel in den chlorophyllhaltigen Pflanzen ist. Da aber Sacchrose nicht direkt assimilierbar ist, sondern um nutzbar zu sein, zuvor hydrolysiert werden muß, so war es notwendig, das Invertin aufzusuchen; bei den von Vintilesco, Bourquelot und Danjou, Remeand ausgeführten Untersuchungen konnte in alle frischen Blättern die Gegenwart von Invertin festgestellt werden. *G. Sonntag.*

E. Danjou: Anwendung der biochemischen Methode zur Auffindung und Bestimmung der Saccharose und der Glykoside in den Pflanzen der Familie der Caprifoliaceen. (Arch. Pharm. 1907, **245**, 200—210.) — Unter Anwendung der von Bourquelot ausgearbeiteten Methode (vergl. das vorstehende Referat) wurden in den Organen von Sambucus nigra Saccharose, Invertin und Emulsin nachgewiesen sowie ein blausäurelieferndes Glykosid dargestellt, das in langen, seidenartigen Nadeln krystallisiert, die Zusammensetzung $C_{14}H_{17}NO_6$ besitzt und Sambunigrin genannt wurde. Sambucus laciniata und S. pyramidalis enthielten ebenfalls Saccharose und blausäureliefernde Glykoside, während in den Blättern von S. racemosa und S. Ebulus Saccharose, aber keine blausäureabspaltende Glykoside gefunden wurden. Die Untersuchung einiger Viburnum-Arten ergab neben Saccharose das Vorhandensein von blausäureliefernden Glykosiden. Bei Viburnum Tinus zeigten die mit Emulsin behandelten Extraktlösungen saure Reaktion; die aus dem vorhandenen Glykosid, dessen Reindarstellung nicht gelang, abgespaltene Säure erwies sich als Valeriansäure. Blätter von Symphoricarpus racemosa gaben eine Extraktlösung, die nach der Einwirkung des Emulsins ein neutralreagierendes Destillat lieferte, in dem fuchsinschweflige Säure und essigsaure Phenylhydrazinlösung Aldehydreaktionen hervorbrachten. Es ist anzunehmen, daß die Blätter ein Glykosid enthalten, das ein Spaltungsprodukt von ähnlichen Eigenschaften wie die Aldehyde

liefert; ferner konnte neben Saccharose die Gegenwart eines dem Invertin und dem Emulsin ähnlichen Fermentes nachgewiesen werden. Die Blätter von Diervilla japonica enthielten Saccharose und neben Invertin und Emulsin ein unter Bildung eines aldehydartigen Stoffes spaltbares Glykosid. Die Blätter von Lonicera Periclymenum enthielten Saccharose, Invertin und ebenfalls ein Glykosid, das durch Emulsinwirkung ein aldehydartiges Spaltungsprodukt lieferte, aber kein Emulsin. *G. Sonntag.*

E. Bourquelot: Über den Nachweis der Glykoside in den Pflanzen mit Hilfe von Emulsin. (Arch. Pharm. 1907, **245**, 172—180.) — Alle durch Emulsin spaltbaren Glykoside sind links drehend und leiten sich von der Glykose ab. Daher kann Emulsin als Reagens auf diese ganze Gruppe von Glykosiden dienen und auch zur quantitativen Bestimmung eines Glykosids durch Messung der Drehungsänderung oder Bestimmung der Menge der gebildeten Glykose nach Zusatz von Emulsin und vollständiger Hydrolyse. Zur Darstellung des Emulsins werden 100 g süße Mandeln in kochendes Wasser getaucht, geschält, möglichst fein ohne Zusatz von Wasser zerstoßen und mit 200 ccm eines Gemisches aus gleichen Teilen Wasser und mit Chloroform gesättigtem Wasser 24 Stunden lang maceriert. Dann wird ausgepreßt, die Flüssigkeit mit 10 Tropfen Eisessig versetzt, um das Eiweiß zu fällen, und filtriert. Das Filtrat wird zu 500 ccm Alkohol zugefügt, der entstehende Niederschlag gesammelt, mit Alkohol-Äther ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Zur Herstellung der Pflanzenauszüge, bei denen man die Wirkung des Emulsins versuchen will, verfährt man ebenso wie bei dem Nachweis der Saccharose mittels Invertins (vergl. das vorstehende Referat). Das aus den Mandeln gewonnene Emulsin enthält Lactase, Gentiobiase (verg, Z. 1904, **7**, 606) und oft auch Spuren von Invertin. Die Gegenwart der ersteren ist nicht hinderlich, da sie nur auf Zuckerarten reagieren, die in frischen Vegetabilien bisher nicht gefunden wurden. Da Saccharose überall in den chlorophyllhaltigen Pflanzen vorkommt, würde die Gegenwart von Invertin die Wirkung des Emulsins maskieren; es muß deshalb in der zu prüfenden Lösung die Saccharose zunächst mittels Invertins hydrolysiert werden. Ist die Hydrolyse beendet, so wird die Lösung 10 Minuten lang auf 100° erhitzt und nach dem Erkalten das Emulsin zugefügt. Die hierauf eintretenden optischen Veränderungen stellen dann allein die Fermentwirkung des Emulsins dar. — Die methodische Anwendung des Emulsinverfahrens hat in dem Laboratorium des Verf.'s eine sehr große Anzahl von natürlichen, durch Emulsin spaltbaren Glykosiden kenntlich gemacht. Verf. zählt eine Reihe von Pflanzenarten und -organen auf, in denen Glykoside nachgewiesen wurden und führt die hierauf bezüglichen Abhandlungen an. Es ergibt sich aus den Untersuchungen zunächst der Beweis für die große Verbreitung der Glykoside in den Pflanzen, ferner aber der Schluß, daß nicht die Reserveorgane die Glykoside am häufigsten enthalten, sondern die Assimilationsorgane, woraus hervorgeht, daß die Blätter nahezu sicher diejenigen Organe sind, in denen die Glykoside gebildet werden, und daß die Glykoside Reserve-Nahrungsstoffe sind.

G. Sonntag.

L. Crismer: Genaue Bestimmung der Dichte von absolutem Alkohol mittels der kritischen Lösungstemperatur. (Bull. Soc. Chim. Belg. 1906, **20**, 294—305.) — Verf. hält die Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur für erheblich genauer, empfindlicher und einfacher als die Bestimmung der Dichte mittels der Westphal'schen Wage oder des Pyknometers. Zu den Bestimmungen dient ein amerikanisches Petroleum, welches mittels absoluten Alkohols eingestellt ist. Zu dieser Eichung des Petroleums kann dagegen nicht die Dichtbestimmung eines wasserhaltigen Alkohols dienen; das geeichte Petroleum hält sich in gut verkorkten Flaschen bei Lichtabschluß mehrere Jahre unverändert. *A. Scholl.*

B. Wagner und **F. Schultze**: Bestimmung von Äthylalkohol mit em Zeiß'schen Eintauchrefraktometer. (Zeitschr. analyt. Chemie 1907, **46**, 08—514.) — Verff. haben die von Wagner aufgestellte Alkoholtabelle nachgeprüft nd erweitert, sodaß sie jetzt bis 79,36 g in 100 ccm = 100 % reicht. Zugrunde elegt wurde ein von Winkler in Budapest zur Verfügung gestellter reiner absoluter lkohol (vergl. Z. 1906, **12**, 609), der das spez. Gew. 0,794 094 $\frac{15^0}{15^0}$ bezw. 0,793 405 $\frac{15^0}{4^0}$ esaß. Bei der Untersuchung von Spirituosen wurden bei mehreren erhebliche Abreichungen zwischen den durch das spezifische Gewicht und durch Refraktion ermittelten Verten festgestellt, letzterer war durchweg höher. In einer Übersicht werden die aus em spez. Gew. nach Windisch gefundenen Prozente mit denen der Tabelle der 'erff. und der Tabelle von Leach verglichen. Aus der graphischen Darstellung er Skalenteile des Eintauchrefraktometers und der entsprechenden Alkoholprozente g in 100 ccm) bei 17,5° ist ersichtlich, wie die Skalenteile von 93,4—103,5 doppelten Verten entsprechen. Um festzustellen, ob ein Alkohol von niederem oder hohem 'rozentgehalt vorliegt, verdünnt man ihn mit Wasser auf das doppelte Volumen und ntersucht diese Flüssigkeit nochmals refraktometrisch. *G. Sonntag.*

B. Wagner: Vergleich der Gehaltsbestimmungen von Lösungen nittels des spezifischen Gewichtes und des Zeiß'schen Eintauch-Refraktometers. (Zeitschr. öffentl. Chem. 1907, **13**, 483—487.) — Verf. weist uf die Nachteile der Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten hin. Abgesehen von der Umständlichkeit der Ausführung haften dem Verfahren auch Fehlerquellen an, namentlich bezüglich der Einstellung auf eine bestimmte Temperatur. Die Tabellen für die spezifischen Gewichte und Gehalte von Lösungen sind größtenteils alt und fehlerhaft und die zugrundegelegten Temperaturen außerordentlich verschieden. Demgegenüber ist die Prüfung einer Flüssigkeit mittels des Eintauch-Refraktometers leicht ausführbar und genau. Auch in der quantitativen Analyse, z. B. bei der Kalk- und Magnesiabestimmung, läßt sich das Eintauch-Refraktometer vorteilhaft verwenden. *A. Scholl.*

Jul. Fleischer und **H. Frank**: Eine Methode zur schnellen Bestimmung von Alkohol und Äther in ihren Gemischen. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 665.) — Äther-Alkohol ist sowohl mit Benzin wie mit Wasser für sich allein mischbar; bei gleichzeitigem Hinzufügen von Benzin und Wasser bilden der Äther mit dem Benzin und der Alkohol mit dem Wasser zwei voneinander deutlich abgegrenzte Schichten. Aus der Zunahme der Benzinschicht ergibt sich der Äthergehalt des Gemisches von Äther-Alkohol, aus der Volumvergrößerung des zugefügten Wassers der Gehalt an Alkohol. Werden 10 ccm Äther-Alkohol mit 5 ccm Benzin und 5 ccm Wasser gemischt und nimmt nach der Mischung die obere Schicht 12 ccm, die untere 8 ccm ein, dann ist das Mischungsverhältnis von Äther und Alkohol gleich 7 : 3. — Bei der Prüfung eines wasserhaltigen Äther-Alkoholgemisches stellt man zunächst das spezifische Gewicht desselben fest und untersucht dann wie oben weiter. Nach Feststellung der Volumprozente an Äther läßt sich der Gehalt an wässerigem Alkohol bezw. Alkohol und Wasser für sich nach folgender Mischungsformel berechnen: $\delta = \frac{10\,d - a\,.\,0{,}729}{10 - a}$, worin δ das spezifische Gewicht des wässerigen Alkohols, d das spezifische Gewicht des Äther-Alkoholgemisches, a die ccm Äther, durch Ablesen bestimmt und 0,729 das spezifische Gewicht des Äthers bedeutet; aus der gefundenen Zahl kann man nach Tralles die Grädigkeit des Alkohols bestimmen. Hatte z. B. ein Äther-Alkohol-Gemisch vom spezifischen Gewichte 0,880 einen Äthergehalt von 20 %, was einer Volumzunahme der Benzinschicht um 2 ccm entspricht, so berechnet

sich $\delta = \frac{8,800 - 1,458}{8} = 0,917$, was einem Alkohol von 58° Tralles entspricht; das Alkohol-Äther-Gemisch bestand also aus 46 Vol.-% Alkohol, 34 Vol.-% Wasser und 20 Vol.-% Äther. *H. Röttger.*

G. C. Meyer: Phosphorwolframsäure als Reagens auf Kalium. (Chem.-Zeitg. 1907, **31**, 158—159.) — Phosphorwolframsaures Natrium gibt mit Kalium einen feinen, sehr schwer filtrierbaren Niederschlag. Verf. hat die Reaktion benutzt zur Untersuchung geringwertiger Kalisalze, indem er 20-, 15-, 10-, 5- und 2,5 %-ige Lösungen von phosphorwolframsaurem Natrium mit Chorkaliumlösungen verschiedener Konzentration zusammenbringt und die Zeit, in der Trübung oder Undurchsichtigkeit eintritt, bestimmt. Aus der so erhaltenen Versuchsreihe wird hervorgehoben, daß sich 0,7% Chlorkalium mit der 20 %-igen Lösung, 1 % Chlorkalium mit der 20- und 10 %igen Lösung, 2,5-% Chlorkalium mit der 10- und 5 %-igen Lösung und 4 % Chlorkalium mit der 5- und 2,5 %-igen Lösung genau feststellen lassen, bei einiger Übung auch die Zwischenwerte. *G. Sonntag.*

J. Docters van Leeuwen: Ein verbesserter Extraktionsapparat. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 350.) — Den von Berntrop (Z. 1903, **6**, 174) zur Extraktion von großen Fettmengen angegebenen Apparat hat Verf. derartig abgeändert, daß der cylindrische Aufsatz des Kolbens seitlich mit einem Ansatzrohr versehen ist, das während der Extraktion verschlossen ist. Um dann die Extraktionsflüssigkeit abdestillieren zu können, schiebt man durch den seitlichen Ansatz ein Rohr mit halbkugelförmigem Gefäß, das die aus dem Kühler tropfende Flüssigkeit auffängt und nach außen führt. In ähnlicher Weise läßt sich auch der Soxhlet'sche Extraktionsapparat herrichten und namentlich zur Bestimmung des Zuckergehaltes der Rüben mittels Alkohols geeignet machen. *G. Sonntag.*

Poda: Wasserthermostat für die Normaltemperatur von 15°. (Zeitschr. angew. Chem. 1907, **20**, 2245—2247.)

Zucker, Zuckerwaren und künstliche Süßstoffe.

Rudolf Ofner: Eine neue Methode zum Nachweise und zur quantitativen Bestimmung der Raffinose. (Zeitschr. Zuckerind. in Böhmen 1907, **31**, 326; Österr.-Ungar. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. 1907, **36**, 317—318.) — Das Verfahren beruht darauf, daß Raffinose bei 3-stündigem Kochen mit 3%-iger Schwefelsäure die der Theorie entsprechende Menge Galaktose liefert, welche in Form des schwerlöslichen Methylphenylhydrazons abgeschieden wird. Zum Nachweis der Raffinose werden etwa 50 g des zu untersuchenden Zuckers mit 150 ccm Methylalkohol und einigen Tropfen Kalialaunlösung 15 Minuten kräftig geschüttelt, filtriert und mit etwas Methylalkohol nachgewaschen. Das Filtrat wird zur Sirupkonsistenz eingedampft, mit 50 ccm 3%-iger Schwefelsäure in einen Kolben von 150—200 ccm Inhalt gespült und unter Verschluß mittels einer Glaskugel 3 Stunden im kochenden Wasserbade erwärmt. Die heiße Lösung wird mit festem Bariumkarbonat neutralisiert, mit Blutkohle entfärbt, filtriert, das Filtrat zur Hälfte eingedampft, mit dem doppelten Volumen 96%-igem Methylalkohol und 1 ccm reinem asymmetrischen Methylphenylhydrazin (diese Menge reicht aus für 4 g Raffinose) versetzt und 1/2 Stunde am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht. Die Lösung wird nochmals mit Blutkohle behandelt und in ein Becherglas filtriert. Beim Abkühlen, welches durch Einstellen in eine Kältemischung unterstützt werden kann, scheiden sich die weißen seidenglänzenden Hydrazonkrystalle (eventuell nach dem Einimpfen eines kleinen Kryställchens von Galaktose-Methylphenylhydrazon und Rühren und Reiben mit einem Glasstabe) aus; sie werden abgesaugt, mit etwas Methylalkohol, dann mit Wasser,

Alkohol und Äther gewaschen. Der Schmelzpunkt des reinen Hydrazons liegt bei 180—183°. Die gewichtsanalytische Bestimmung erfolgt in ganz analoger Weise.

A. Scholl.

Axel Th. Höglund: Wie ist Raffinose in den Rüben zu bestimmen? (Svensk Kemisk Tidskrift 1907, **19**, No. 6—7.) — Die von Herzfeld aufgestellten Formeln $P = Z + 1{,}852\,R$ und $J = -0{,}3266\,Z + 0{,}9491\,R$, wo Z und R den proz. Gehalt an Saccharose bezw. wasserfreier Raffinose, P die direkte Polarisation und J die Inversionspolarisation des Normalgewichtes bei 20° C bedeuten, haben nur Gültigkeit, wenn bei der Inversionsanalyse zusammen 13 g (halbes Normalgewicht) von Saccharose und Raffinose vorhanden sind. Für andere Konzentrationen der Zuckerlösung ist die Konstante — 0,3266 durch andere Werte zu ersetzen. Selbst bei der Anwendung der hiernach modifizierten Formeln haften aber der Raffinosebestimmung noch andere Fehler an. Verf. findet, daß ein Ablesungsfehler von 0,10° bei der Polarisation einem Fehler bei der Saccharosebestimmung von ± 0,30 % und bei der Raffinosebestimmung von ± 0,15 % entspricht. Bei Parallelbestimmungen können also zwei Raffinosebestimmungen bis 0,30 % voneinander abweichen oder mehr als der ganze Raffinosegehalt der Rüben beträgt. Um den Versuchsfehler möglichst zu verkleinern, arbeitet man mit größeren Substanzmengen, d. h. man nimmt das doppelte Normalgewicht Rübenbrei und polarisiert im 400 mm-Rohr. In solcher Weise fand Verf., daß bei 0,1° Ablesungsfehler der Fehler in der Raffinosebestimmung auf 0,04 % verringert wurde. Um die Größe der unvermeidlichen Versuchsfehler zu ermitteln, arbeitete Verf. mit Lösungen von reiner Raffinade, deren Saccharosegehalt teils durch direkte Polarisation, teils indirekt mittels der Raffinoseformel nach vorgenommener Inversion berechnet wurde. Die auf beiden Wegen ermittelten Werte wichen um — 0,02 bis 0,03 % voneinander ab und der Versuchsfehler, als Raffinose berechnet, machte — 0,01 bis 0,02 % aus. Auch bei ähnlichen Versuchen mit einer durch Extraktion mit Alkohol gewonnenen reinen Raffinadelösung gelang es, den Versuchsfehler sehr niedrig zu halten. Bei sorgfältigster Bestimmung des Saccharosegehaltes in 10 verschiedenen Rübenproben (doppeltes Normalgewicht) stieg der Unterschied zwischen dem durch direkte Polarisation und durch die Raffinoseformel ermittelten Saccharosegehalt in 3 Fällen auf mehr wie 0,10 % (Max. 0,14 %). Der berechnete Raffinosegehalt der Rüben war in diesen Fällen 0,06—0,08 %. Doch wird es unzulässig sein, hieraus auf einen wirklichen Raffinosegehalt zu schließen. Verf. bezweifelt überhaupt, daß ein Nachweis von Raffinose in Rüben durch die Polarisationsmethode möglich ist; die Raffinose ist in der Melasse oder in den geringwertigeren Nachprodukten, wo sie sich in größerer Menge anhäuft, nachzuweisen und zu bestimmen.

J. Sebelien.

K. Andrlik: Über schädlichen Stickstoff in der Rübe. (Zeitschr. Zuckerind. in Böhmen 1907, **31**, 277; Österr.-Ungar. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. 1907, **36**, 521—522.) — Nachdem Verf. bereits früher festgestellt hatte, daß durch einseitige Salpeterdüngung die Menge des schädlichen Stickstoffs in der Rübe bedeutend gesteigert, aber bei gleichzeitiger Düngung mit Kali und Phosphorsäure herabgesetzt wird, hat er weiter das Verhalten verschiedener Rübensorten geprüft. Er hat gefunden, daß die Anhäufung des schädlichen Stickstoffs in der Rübe am stärksten durch Regenmangel beeinflußt wird, sodaß sie auf das 2—3-fache der normalen Menge steigen kann. Verschiedene Samen verhalten sich verschieden. Einseitige Stickstoffdüngung, sei es mit Salpeter, sei es in Ammoniak- oder Aminform, bewirkt eine höhere Anhäufung des schädlichen Stickstoffs, dagegen ist Stalldünger bis zu einer Menge von 600 D.-Ztr. pro Hektar bei normalen Niederschlägen ohne Einfluß. Die schädliche Wirkung einer kräftigen Salpeterdüngung läßt sich durch reichliche Mitverwendung von Kali und Superphosphat bis zu einem gewissen Grade, jedoch nicht vollständig, aufheben.

A. Scholl.

G. Kaßner: Neue Versuche zur Zuckerabscheidung mit Hilfe von Gips. (Ber. Deutsch. Pharm. Ges. 1907, **17**, 243—250.) — Verf. hat Versuche angestellt zur Auffindung der besten Bildungsbedingungen für die von ihm früher zuerst beobachtete Doppelverbindung des Bicalciumsaccharats mit Calciumsulfat ($C_{12}H_{22}O_{11}$. 2 CaO . $CaSO_4$). Wurde Saccharose mit einem kleinen Überschuß von gebranntem Gips, Calciumhydrat und Wasser über die theoretisch erforderlichen Mengen 2 Tage stehen gelassen, so wurden rund 60 % des Zuckers als Doppelsaccharat gefällt. Bessere Ergebnisse wurden erzielt, wenn erst die Zuckerlösung mit Gips längere Zeit in Berührung blieb; es wurden dann rund 78 % des Zuckers niedergeschlagen. Ein Überschuß von Kalk wirkte quantitativ nicht besser, aber die Fällung wird nach 2 Tagen pulverig körnig und läßt sich leichter abfiltrieren. Hiernach nimmt Verf. an, daß das Doppelsaccharat in zwei Zuständen auftrete, als halbweiche, fast kolloidale Masse und als ein aus Nädelchen bestehender, sich besser von der Mutterlauge trennender Körper. Letzterer entsteht namentlich bei niedriger Temperatur. — Bei einem Versuch mit Rübensaft aus gewöhnlicher Futterrübe wurden mittels Calciumhydrat und Gips nur 32 % von dem vorhandenen Zucker abgeschieden. Bei Zuckerrübensaft mit 10 % Zucker wurde innerhalb 12 bis 24 Stunden etwa 50 %, nach mehreren Tagen etwa 75 % Zucker niedergeschlagen. Da diese Versuche mit recht unreinem Preßsaft angestellt wurden, so läßt die Anwendung auf Diffusionssaft der Zuckerfabriken bessere Ergebnisse erwarten. *G. Sonntag.*

Hugh Main: Schnelle Wasserbestimmung in Zuckerfabriksprodukten, wie Sirupen, Füllmassen etc. (Zeitschr. Ver. Deutsche Zucker-Ind. 1907, [NF] **44**, 1008—1015.) — Verf. fand, daß für die gewöhnlichen Raffineriesirupe mit Ausnahme der geringwertigen, wie Melasse, der Brechungsindex ein Maß für den Prozentgehalt an Wasser gibt. Man kann daher das Refraktometer zur Bestimmung des Wassers in diesen Produkten benutzen. Verf. bringt hierzu eine Tabelle, die für den Wassergehalt von 15—99,9 %, in 1/10 Prozenten fortschreitend, die zugehörigen Brechungsindices bei 20° angibt. *G. Sonntag.*

Theodor Koydl: Über den wahren Wert der Clerget-Methode. (Österr.-Ungar. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. 1907, **36**, 375—404.) — Die optische Inversionsmethode zur Bestimmung des wirklichen Zuckergehaltes in Zuckerfabrikationsprodukten, die sogen. „Clerget-Methode", führt häufig zu Ergebnissen, welche Verf. als „offenkundigen Unsinn" bezeichnet. Auch die einfache Polarisation führt oft zu falschen Resultaten, wie z. B. daraus hervorgeht, daß die im Raffineriebetriebe sich ergebende Melassemenge im Verhältnis zur Ausbeute mit der Berechnung weder nach Polarisationsquotienten noch nach Clerget-Quotienten übereinstimmt. Das Prinzip der Clerget-Methode ist mit Berechtigung nur auf Gemische von Zucker mit solchen optisch aktiven Substanzen anwendbar, deren Drehung vor und nach der Inversion unverändert bleibt, also nicht auf Restprodukte niederer Reinheit, welche auch optisch aktiven Nichtzucker mit umkehrbarer Drehung und außerdem Raffinose enthalten. Die der Berechnung zugrunde gelegten Konstanten (nach Herzfeld — 32,7 und bei Anwendung von basischem Bleinitrat als Klärmittel nach Herles — 33,5) behalten ihre Gültigkeit nicht bei Gegenwart größerer Mengen optisch aktiven Nichtzuckers, namentlich können durch den mehr oder weniger hohen Salzgehalt der Melassen starke Inversionsverzögerungen hervorgerufen werden. Zwar lassen sich diese Fehler durch höhere Inversionstemperatur ausgleichen, aber jede Melasse erfordert je nach ihrer Zusammensetzung eine verschiedene Temperatur, welche nicht im voraus zu bestimmen ist. Alle Melassen bei höherer Temperatur zu invertieren, ist ebenfalls bedenklich, weil dann die Zersetzung des gebildeten Invertzuckers zu Fehlern führen kann. Nicht so erheblich sind die Differenzen bei Ersatz des Bleiessigs als Klärmittel vor der Inversion durch basisches Bleinitrat. Verf. hat dann Versuche angestellt über die Karamel-

sierung des Zuckers und den Einfluß der entstehenden Produkte auf die Clerget-Formel, sowie auch über die bei der Behandlung der Überhitzungsprodukte mit Kalk entstehenden Zersetzungsstoffe. Durch trockene Karamelisierung des Zuckers wird vorwiegend Inversion bewirkt, außerdem entsteht, allerdings in geringer Menge, eine nichtreduzierende, rechtsdrehende Substanz, deren Existenz in der Clerget-Formel berücksichtigt wird. Die Karamelisierung des Zuckers beim Erhitzen in Lösung ist eine reine Inversion, bei welcher durch weiteres Erhitzen zunächst die Fruktose, dann allmählich auch die Glykose zerstört wird. Bei der gewichtsanalytischen Methode werden hierdurch Fehler nicht bedingt, die Clerget-Methode darf daher nur bei Zuckerprodukten von hoher Reinheit zur Anwendung gelangen, da bei unreinen Produkten, z. B. Melassen und Osmosewässern, Fehler bis zu 5 % gefunden werden. Für solche Produkte ist nur die gewichtsanalytische Bestimmung richtig. *A. Schöll.*

Charles D. Howard: Untersuchung von Speiseeis (Gefrorenem). (Journ. Amer. Chem. Soc. 1907, **29**, 1622—1626.) — Die Bestimmung des Fettes muß sofort nach dem Schmelzen des Gefrorenen ausgeführt werden und zwar am besten nach folgender Modifikation der Methode von Leach: Mittels einer Pipette mit weiter Öffnung wägt man 18 g der Probe in einen Babcock'schen Rahmkolben, fügt 3 ccm Chloroform hinzu, füllt den Kolben bis zu etwa $^3/_4$ mit Wasser auf, schüttelt, gibt 10 ccm Fehling'sche Kupfersulfatlösung hinzu, mischt und zentrifugiert 3 Minuten lang, wonach alles Fett sich in der Chloroformschicht befindet. Bei Gegenwart beträchtlicher Mengen Gummi, Traganth oder Gelatine bleibt die überstehende Flüssigkeit trübe; auf Zusatz von 2—3 ccm $^1/_{10}$ N.-Alkali wird das Gummi vollständig durch das gebildete Kupferhydroxyd ausgefällt. Die überstehende Flüssigkeit wird nun abgehebert, die Chloroformschicht wird noch einmal mit Wasser gewaschen, worauf das Chloroform abgeblasen wird, indem man durch ein Glasrohr mit feiner Öffnung einen Dampfstrom einbläst. Nach dem Abkühlen des Kolbeninhaltes füllt man mit Wasser zu 17,5 ccm auf und verfährt weiter in bekannter Weise, wobei darauf zu achten ist, daß man eine völlige Lösung der hart gewordenen Eiweißstoffe erzielt. — Bei manchem Gefrorenen besteht das Fett, statt aus Milchrahm, teilweise oder ganz aus Baumwollsamenöl. Von den chemischen Konservierungsmitteln weist man Borax nach, indem man 5 ccm des von der Fettschicht abgeschiedenen Serums mit 10 % Salzsäure ansäuert, 5 ccm Curcumatinktur zugibt und verdampft. Formaldehyd wird am besten mittels der Destillationsmethode, Saccharin und Süßstoffe werden in der gewöhnlichen Weise nachgewiesen. Als Füllmasse oder mechanische Konservierungsmittel fanden früher bei billiger Ware Maisstärke und Eier Verwendung; beide sind leicht nachweisbar. Gegenwärtig gibt es allerhand Geheimpräparate für diesen Zweck, die hauptsächlich aus Gelatine, Gummi oder Traganth bestehen. Diese Mittel sind nicht unter allen Umständen als Verfälschung zu betrachten, sie werden auch von sehr reellen Fabrikanten zugesetzt, wenn es sich darum handelt, der Masse nach längerem Transporte oder mehrere Tage lang ihre Form und ihre gleichmäßige Beschaffenheit zu erhalten. Als Füllmasse gelangt auch käufliches Casein zur Anwendung, es gibt sich meist schon in der käsigen Beschaffenheit des Gefrorenen zu erkennen. Der Nachweis dieser Stoffe beruht auf der Vermehrung des Eiweißgehaltes. *C. A. Neufeld.*

Noël Decu: Über den Einfluß des Volumens des Bleiessigniederschlages bei der Untersuchung von Kolonialzucker. (Deutsche Zuckerind. 1907, **32**, 133; Österr.-Ungar. Zeitschr. Zuckerind. und Landw. 1907, **36**, 515.) — Die Versuche des Verf.'s bezwecken die Feststellung des Einflusses des Bleiessigniederschlages unter Berücksichtigung des Verdünnungsgrades der Lösung. Die Ergebnisse sind folgende: Werden Kolonialzuckerprodukte samt dem Bleiessigniederschlage zu verschiedenen Volumen aufgefüllt, so ergeben sich meistens bei der Polari-

sation dieser verschieden konzentrierten Flüssigkeiten nahezu gleiche Polarisationen. Dies rührt davon her, daß der Einfluß des Niederschlagvolumens durch die mit der Verdünnung steigende spezifische Drehung ausgeglichen wird. Der Bleiessigniederschlag besitzt eine Einwirkung auf die Polarisation, deren Nichtberücksichtigung bei den nach herkömmlicher Methode ausgeführten Analysen leicht zu einem Plus-Fehler führen kann.

A. Scholl.

E. O. von Lippmann: Über Rübenzucker im Mittelalter. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 67.)

E. O. von Lippmann: Fortschritte der Rübenzuckerfabrikation im Jahre 1906. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 123—125.)

O. Fallada: Über die Fortschritte der Rübenzuckerindustrie im Jahre 1906. (Österr. Chem.-Ztg. 1907, **10**, 161—164.)

A. Herzfeld: Die Fehlerquellen bei den verschiedenen Methoden der Zuckerbestimmung in der Rübe. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 690—691.)

Die Methoden der Zuckerbetimmung in der Rübe. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 699—701.)

Konservierungsmittel.

Fr. Franz und **G. Sonntag:** Die Ausscheidung der schwefligen Säure beim Menschen in Versuchen mit schwefligsaurem Natron und mit den Natriumsalzen gebundener schwefliger Säuren. (Arb. a. d. Kaiserl. Gesundh.-Amt 1908, **28**, 225—260.) — Der erste Teil dieser Arbeit schließt an die Versuche über die Sulfitausscheidung beim Tier an (Z. 1904, **8**, 219) und behandelt die Wirkung der Sulfitverbindungen in einem Stoffwechselversuch am Menschen. In zwei je zweitägigen Versuchsabschnitten, die durch eine zweitägige Zwischenperiode getrennt waren, wurde das eine Mal acetaldehydschwefligsaures Natrium, das andere Mal schwefligsaures Natrium in Mengen, die pro Tag 1,3 g schwefliger Säure (SO_2) entsprachen, genommen. Der Schwefelgehalt der Nahrung sowohl wie der des Harnes und Kotes wurden bestimmt, im Harn ferner schweflige Säure, Ätherschwefelsäuren und Gesamtschwefelsäure. Ein Reihe von Versuchen über das Verfahren zur Bestimmung der schwefligen Säure zeigen, daß die beim Destillationsverfahren überdestillierende schweflige Säure vorteilhaft durch vorgelegte reine Wasserstoffsuperoxydlösung (2 %) oxydiert werden kann; sind daneben keine Stoffe (flüchtige Säuren) vorhanden, die die Acidität des Destillates ändern, so kann man im Destillat die entstandene Schwefelsäure acidimetrisch bestimmen. Die Bestimmung der schwefligen Säure im Harn wird erschwert durch die beim Destillieren normalen Harnes auftretenden flüchtigen Schwefelverbindungen, deren Menge mit der Dauer der Destillation wächst, bei gleicher Destillationsdauer aber von der Harnmenge annähernd unabhängig ist. Das Auftreten solcher flüchtiger Schwefelverbindungen wurde bei sämtlichen Destillationen menschlicher Harne beobachtet. Ihre Menge betrug bei einstündigem Destillieren von 300 ccm angesäuertem Harn im Mittel 0,56 mg Schwefel (S). Sie entstehen durch fortdauernde Zersetzung aus den nichtflüchtigen organischen Schwefelverbindungen des Harnes beim Destillieren sowohl im Kohlensäure-, wie im Wasserstoffstrom, unter vermindertem Druck und bei Gegenwart von Metallsalzen. Wie bei den früheren Versuchen an Hunden mußte daher auch bei diesem Stoffwechselversuch am Menschen aus dem Überschuß an flüchtigen Schwefelverbindungen, der sich beim Destillationsverfahren in den Harnen der Versuchsperioden gegenüber den Normalperioden ergab, auf einen Gehalt des Harnes an Sulfit geschlossen werden. Der Versuch hat ergeben, daß ein solcher Überschuß nicht aufgetreten war; quantitativ konnte also der Übergang von schwefliger Säure in den Harn nicht nachgewiesen werden. Im übrigen war bei diesem Stoffwechselversuch ein Einfluß der eingeführten Sulfitverbindungen auf die Menge der ausgeschiedenen gepaarten Schwefelsäuren nicht zu erkennen; die Erhöhung der Sulfataus-

scheidung entspricht annähernd den Mengen Sulfat, die durch Oxydation des eingeführten Sulfits entstehen; die Bilanz zwischen eingeführtem und ausgeführtem Gesamtschwefel war unter Berücksichtigung der Versuchsschwierigkeiten und einer im zweiten Versuchsabschnitt eingetretenen schweren Vergiftungserscheinung als befriedigend anzusehen. — Daß nach Einnahme von Sulfit in der Tat schweflige Säure in den Harn übergeht, wird im zweiten Teil der Abhandlung, der Versuche über den Ablauf der Sulfitausscheidung beschreibt, nachgewiesen. Nach Einnahme von je 4 g Natriumsulfit (0,96 g SO_2) und einmal nach 3 g Natriumsulfit wurde der viertelstündlich gelassene Harn auf schweflige Säure geprüft und bei 6 Versuchen bereits im Harn der ersten Viertelstunde nach Einnahme des Sulfits schweflige Säure nachgewiesen, bei den übrigen 6 Versuchen zuerst im Harn der zweiten Viertelstunde; die Ausscheidung von schwefliger Säure dauerte bis in die zweite Stunde hinein an, meist bis zur sechsten Viertelstunde, bei gleichzeitiger Aufnahme einer die Flüssigkeitsausscheidung verzögernden schleimhaltigen Flüssigkeit (Alteeaufguß) bis zur siebenten Viertelstunde. Als qualitative Reaktion diente die Blaufärbung von Kaliumjodatstärkelösung im „hängenden Tropfen" (Z. 1904, 8, 216), mit der noch 0,025 mg schweflige Säure (SO_2) in 5 ccm Harn sicher nachgewiesen werden können. Weiter wurde bei 10 Versuchen in den viertelstündlich nach der Sulfiteinnahme gelassenen Harnmengen die ausgeschiedene Menge schwefliger Säure nach dem Destillationsverfahren zu ermitteln gesucht. Wegen der mit überdestillierenden flüchtigen Schwefelverbindungen erhält man auch in den Destillaten der normalen Vorversuchsharne stets eine Fällung von Baryumsulfat, deren Menge jedoch, da sie mit Beschaffenheit und Menge des Harnes wechselt, nicht zur Berechnung eines in Abzug zu bringenden Wertes benutzt werden kann. Zur Bestimmung der schwefligen Säure können in gewissem Umfange aber die Zeiten für den Eintritt der qualitativen Reaktion, die stets daneben angestellt wurde, herangezogen werden. Die quantitativen Schwefelsäurebestimmungen im Destillat im Verein mit dem Ausfall der qualitativen Reaktion geben ein annähernd richtiges Bild von dem quantitativen Ablauf der Sulfitausscheidung. Die ausgeschiedenen Mengen Sulfit betragen noch nicht 1 % der eingeführten Menge. Die Aufnahme großer Flüssigkeitsmengen hatte keinen Einfluß auf die Sulfitausscheidung. Weitere Versuche mit den Salzen gebundener schwefliger Säuren ergaben hinsichtlich der Größe der Ausscheidung von nicht oxydiertem Sulfit keine Unterschiede zwischen der freien und der gebundenen schwefligen Säure, untereinander zeigten diese aber sehr deutliche Verschiedenheiten: nach Einnahme von formaldehydschwefligsaurem Natrium trat schweflige Säure erst im Harn der vierten Viertelstunde auf, war aber noch im Harn der 13. Viertelstunde nachweisbar; bei acetaldehydschwefligsaurem Natrium erschien schweflige Säure im Harn der zweiten Viertelstunde und die Ausscheidung dauerte bis zur 14. Viertelstunde an; bei glykoseschwefligsaurem Natrium zeigte sich schweflige Säure schon in dem zwischen 10 und 15 Minuten nach der Einnahme gelassenen Harn, die Ausscheidung war aber bereits mit den zwischen 85 und 90 Minuten entleerten Harnmengen beendet. Die Ausscheidungsverzögerung scheint zu den Vorgängen der Komplexspaltung dieser Verbindungen in Beziehung zu stehen; je größer der Komplexzerfall des betreffenden Salzes in wässeriger Lösung ist, desto früher tritt nach der Einnahme schweflige Säure im Harn auf, auch die Dauer der Ausscheidung erscheint durch den Komplexzerfall beeinflußt: bei dem glykoseschwefligsauren Natrium war die Ausscheidung in der sechsten Viertelstunde beendet, bei dem in wässeriger Lösung weit schwächer dissoziierten formaldehyd- und acetaldehydschwefligsauren Natrium dauerte sie bis zur 13. und 14. Viertelstunde an. Dieses Verhalten entspricht dem beobachteten Zusammenhang zwischen Größe des Komplexzerfalls der gebundenen schwefligen Säuren in wässeriger Lösung und ihrer pharmakologischen Wirksamkeit (Z. 1904, 8, 221). Endlich wurde in zwei Versuchen nachgewiesen, daß nach Einnahme von glykose-

schwefligsaurem Natrium die Ausscheidung von Sulfit durch gleichzeitige Zuführung von Salzsäure verzögert wird, sie trat hierbei erst im Harn der zweiten und dritten Viertelstunde auf. Da nach Beobachtungen von Kerp (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 1061) die Geschwindigkeit des Komplexzerfalls der gebundenen schwefligen Säuren in saurer Lösung verlangsamt ist, so deutet die Verzögerung des Auftretens von schwefliger Säure im Harn nach gleichzeitiger Aufnahme von glykoseschwefligsaurem Natrium und Salzsäure darauf hin, daß auch im Organismus die Geschwindigkeit des Komplexzerfalls durch Säure eine Verzögerung erleidet. Die Versuche lassen also ebenfalls eine ursächliche Beziehung zwischen Konstitution der gebundenen schwefligen Säuren und ihrem Verhalten im Organismus erkennen. *G. Sonntag.*

H. Ditz: Über einige Reaktionen des Formaldehyds bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 445—447 u. 486—487.) — Reines Naphthalin gibt mit konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder schwachem Erwärmen keine Färbung; werden einige ccm konzentrierte Schwefelsäure aber mit einem Tropfen verdünnter Formaldehydlösung versetzt, so entsteht auf Zusatz von Naphthalin eine blaue, bei schwachem Erwärmen dunkelviolette bis blauschwarze Färbung. Mit Paraformaldehyd tritt eine dunkelviolette Färbung auf. Methylalkohol und Ameisensäure geben keine Färbung; sie tritt nicht mit verdünnter Schwefelsäure auf, ebensowenig mit konzentrierter Salzsäure. Setzt man zu einer Lösung von Naphthalin in Chloroform einige Tropfen verdünnter Formaldehydlösung und konzentrierte Schwefelsäure, so bildet sich zunächst an der Grenzfläche eine blaue Zone, beim Durchschütteln scheidet sich ein voluminöser, dunkelblau gefärbter Stoff aus — empfindliche Reaktion auf Naphthalin. Das blaue Reaktionsprodukt wird durch Wasser entfärbt, durch Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd wird es wieder blaugrün gefärbt; wiederholt mit heißem Wasser ausgewaschen und getrocknet, gab es mit konzentrierter Schwefelsäure keine Blaufärbung, wohl aber nach Zusatz von etwas Formaldehyd. Die Substanz enthielt daher wohl noch unverändertes Naphthalin; sie ist noch nicht näher untersucht worden. Die Empfindlichkeit der Reaktion bezüglich der Menge des erforderlichen Formaldehyds ist folgende: 0,0005 g Formaldehyd geben eine deutliche hellviolette Färbung, bei etwa 0,001 g Formaldehyd ist die Färbung kornblumenblau, bei 0,00005 g Formaldehyd nur schwachbraun. Zum Nachweise von Formaldehyd in Milch muß das Casein vorher durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt werden; sehr geringe Mengen lassen sich aber nicht sicher nachweisen. — Das Auftreten des blauen Reaktionsproduktes scheint für Formaldehyd charakteristisch zu sein; löst man etwas Naphthalin in Tetrachlorkohlenstoff, setzt einige Tropfen Paraldehyd und hierauf konzentrierte Schwefelsäure hinzu, so erhält man eine dunkelbraune Ausscheidung; Benzaldehyd gibt eine rote Färbung. — Fluoren (Diphenylenmethan) gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine kaum bemerkbare Gelbfärbung, bei Gegenwart von Formaldehyd intensive kornblumenblaue Färbung. Eine Lösung von Fluoren in Chloroform gibt auf Zusatz von Schwefelsäure Gelbfärbung der Schwefelsäureschicht, die sich auf Zusatz einiger Tropfen Formaldehydlösung grün färbt, wobei sich ein blaugrün gefärbtes Produkt ausscheidet. Setzt man zu Fluoren überschüssige konzentrierte Schwefelsäure und einen Tropfen sehr verdünnter Formaldehydlösung, so erhält man eine schöne rosarote Färbung, bei Zusatz einiger weiterer Tropfen wird die Färbung allmählich rotviolett und endlich dunkelblau unter Ausscheidung des blauen Reaktionsproduktes. Die Reaktion zwischen Fluoren und Formaldehyd ist empfindlicher als bei Naphthalin, mit Chloroformlösung ist sie weniger empfindlich. — Phenanthren zeigt ganz ähnliches Verhalten. Anthracen gibt schmutziggrüne bis schwarze, Reten schmutzig blaugrüne, Chrysen rotviolette Färbung. Mit Benzol und seinen Homologen und verschiedenen Kohlenwasserstoffen der Fettreihe erhält man nicht blaue, sondern rotgefärbte Reaktionsprodukte. *G. Sonntag.*

Trink- und Gebrauchswasser.

H. Schlegel und **E. Merkel**: Zum Vorgang der Wasserenteisenung. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 396—398.) — Die Verff. haben drei Enteisenungsverfahren auf ihre praktische Verwendbarkeit untersucht: 1. Das Verfahren von A. Bock-Hannover, welches demjenigen von Linde und Heß nachgebildet ist. Es besteht darin, daß das eisenhaltige Wasser durch ein Druckfilter geleitet wird, dessen Filtermaterial aus Blutbuchenholzwolle (welches dem Wasser keinen harzigen Geschmack verleiht) besteht. Die Filter können direkt in die Druckleitung eingeschaltet werden. Aus den mitgeteilten Untersuchungsergebnissen geht hervor, daß der Grad der Enteisenung nicht durch die Menge des vorhandenen Eisens beeinflußt wird. Die Menge des entfernten Eisens beträgt im Mittel 52,2 %. Das Bock'sche Verfahren eignet sich sonach nur für solches Rohwasser, welches nicht mehr als 0,6 mg Eisen enthält, da erfahrungsgemäß Trinkwasser nicht mehr als 0,3 mg Eisen, als Oxyd berechnet, im Liter enthalten darf. Noch ungünstiger fiel die bakteriologische Prüfung aus: In dem Bock'schen Druckfilter tritt eine sehr beträchtliche Anreicherung des Wassers an Bakterien ein. Der beim Durchspülen des Filters erhaltene Schlamm enthielt außerordentlich große Mengen von Bakterien und viele Infusorien. 2. Das Verfahren der A.-G. für Großfiltration und Apparatebau in Worms (Agga-Verbundfilter). Dieses Filter besteht aus einem Sandkiesfilter, dessen Filterfläche zum Einsetzen hohler Cylinder, die aus angefrittetem Glassand bestehen, bedeutend vergrößert ist. Aus den bei diesem Filter erhaltenen Befunden der Verff. geht hervor, daß das Wasser selbst unbelüftet nahezu vollständig von seinem Eisengehalt befreit wird, und daß in dem Filter eine Vermehrung des Bakteriengehaltes nicht stattfindet; vielmehr soll ein bakteriologisch unreines Filter bei der Filtration von nahezu keimfreiem Rohwasser ziemlich rasch ausgewaschen werden. 3. Die in der Zwangserziehungsanstalt Rummelsberg-Nürnberg in Betrieb befindliche Enteisenungsanlage. In dieser fällt das Rohwasser zur Lüftung zunächst auf ein treppenförmiges Gestell; von diesem fließt es auf ein einfaches Sandfilter mit einer Korngröße von 1 mm. Die chemische und bakteriologische Untersuchung von Wasserproben aus dieser Anlage lieferte vollkommen zufriedenstellende Ergebnisse. — In einer Schlußbetrachtung über den Enteisenungsvorgang überhaupt weisen die Verff. darauf hin, daß sich das Eisen sowohl bei belüftetem wie auch bei unbelüftetem Wasser an der Oberfläche einer Sandschichte ausscheidet, daß also der Anstoß zur Abscheidung im wesentlichen nicht durch die Luftzufuhr, sondern durch den Sand gegeben wird. Die Verff. sind daher der Anschauung, daß das Eisen im Wasser überhaupt kolloidal gelöst ist, indem die geringe Menge der aus dem Boden aufgenommenen organischen Substanz das Schutzkolloid abgibt, welches das Eisen in Lösung hält. Man hätte sich den Enteisenungsvorgang dann so vorzustellen, daß das Eisenhydrosol durch den Sand infolge von Adhäsion oder Absorption zurückgehalten und darauf durch den im Wasser gelösten Sauerstoff oxydiert wird. Das gebildete Eisenhydroxyd (oder nach van Bemmelen die Absorptionsverbindung von Eisenoxyd mit Wasser) trägt dann noch zur Eisenausscheidung bei, indem es durch Verengerung der Filterporen das tiefere Eindringen von Kolloidteilchen in das Filter verhindert. *C. A. Neufeld.*

H. Lührig und **A. Blasky**: Mangan im Grundwasser der Breslauer Wasserleitung und die Frage der Abscheidung des Mangansulfates aus demselben. (Chem.-Ztg. 1907, 31, 255—257.) — Bekanntlich hat sich bei der Breslauer Wasserleitung eine große Kalamität dadurch ergeben, daß das verwendete Grundwasser neben enormen Mengen Eisen auch Mangansulfat gelöst enthält. (**Z.** 1907, **13**, 441.) Nach den dort gemachten Erfahrungen sollte bei jedem Trinkwasser regelmäßig auf Mangansalze geprüft werden, besonders aber immer, wenn das Wasser eisenhaltig ist, da Mangan den ständigen Begleiter des Eisens bildet.

Als Ursache der erwähnten Wasserkalamität hat der eine der Verff. folgendes festgestellt: Im unberührten Grundwasser haben sich infolge Zersetzung der massenhaften Anhäufungen von organischen Schlickstoffen, die in den das Gelände durchziehenden Altwassern lagern, sowie von untergegangenen Vegetationen im Laufe der Jahrtausende erhebliche Mengen von leicht oxydablen Sulfiden des Eisens bezw. des Mangans, unter Mitwirkung vermutlich des Calciumsulfats gebildet, die nach der Eröffnung des Wasserwerks in den trocken gelegten Bodenschichten der Einwirkung der Luft zugänglich gemacht wurden. Bei der Beschaffung des täglich benötigten Wassers wurde der Wasserspiegel des von den Flüssen gespeisten Grundwasserbeckens sehr erheblich abgesenkt, wobei die Trockenheit des Jahres 1904 mitwirkte. Als dann Hochwasser eintrat und das Fassungsgelände teilweise unter Wasser setzte, drang dieses durch die zahlreichen Trockenrisse und Spalten, zumal da eine undurchlässige Lettenschicht nur zum Teil auf dem Gelände vorhanden ist, in die Sande ein, löste die sekundär gebildeten Salze, besonders das aus der Zersetzung des Schwefeleisens gebildete Ferrosulfat und die aus der Oxydation dieses Salzes weiter entstandene freie Schwefelsäure auf und drang mit großer Geschwindigkeit in den Untergrund ein. Da Ferrosulfat bei Gegenwart von freier Schwefelsäure das Mangansuperoxyd spielend leicht unter Bildung von Mangansulfat in Lösung bringt, mußte es zur Bildung dieses Salzes kommen, dessen Auftreten im Leitungswasser sich so erklärt. Da nun manganfreies Grundwasser der Sachlage nach nicht zu haben ist, so wurde die Frage der Entmanganung des Grundwassers brennend, weil von deren praktischen Durchführbarkeit die Beibehaltung oder Aufgabe der wertvollen Anlage abhängt. Die Verff. haben sich daher eingehend mit dieser Frage beschäftigt. Wirksame Maßnahmen zur Abhilfe sind ihres Erachtens nach zwei Richtungen aussichtsvoll. Die eine, mehr ideale Maßnahme, besteht darin, daß das durch die Heberleitung in die Sammelbrunnen geförderte Wasser zwangsweise durch nach Bedarf auswechselbare Schichten von porösem Filtermaterial geführt wird, welches das Magan in eine in Wasser unlösliche Form überführt. Da aber alle mit Mangan reagierenden Stoffe auch mit dem in viel größeren Mengen vorhandenen Eisen in Reaktion treten, ergaben sich für die Ausführung dieser Maßnahme bedeutende Schwierigkeiten. Aussichtsvoller erscheint daher die Entmanganung in besonderen Anlagen. Eine Bedingung hierfür ist, daß das Mangan als unlösliche Verbindung quantitativ zur Fällung gebracht wird; eine weitere, daß diese Fällung auch dann quantitativ verläuft, wenn nur Spuren von Mangan im Wasser vorhanden sind. Die Fällung muß in kürzester Zeit vor sich gehen; endlich muß das Verfahren hygienisch einwandfrei sein und darf vor allem den Geschmack und die Genießbarkeit des Wassers nicht erheblich beeinträchtigen oder verschlechtern. Von den bei gewöhnlicher Temperatur verlaufenden Reaktionen kämen folgende in Betracht: 1. Ausfällbarkeit der Mangansalze mit Permanganaten; 2. Abscheiden durch Elektrolyse; 3. Fällung durch organische Stoffe; 4. Eintritt des Mangans in andere unlösliche Verbindungen (Wirkung der Zeolithe); 5. Abscheidung des Mangans in Bindung mit Sauerstoff in Form von hydratischen Oxyden oder Carbonatniederschlägen. Die Verff. haben alle diese Verfahren geprüft und gelangen dazu, die letztgenannte Methode (5) zu empfehlen. Als bestes, billigstes und zuverlässigstes Mittel, selbst ganz kleine Mengen von Mangansulfat in kürzester Zeit quantitativ zur Fällung zu bringen, hat sich der Ätzkalk erwiesen. Bei den Versuchen mit reinen Lösungen, mit Breslauer Leitungswasser und mit enteisentem Grundwasser war die Ausfällung stets vollständig. Am besten und sichersten gelang sie bei Einleiten von Luft oder bei entsprechendem Schütteln der Reaktionsgemische mit Luft. Bei diesem Verfahren entsteht bekanntlich manganigsaurer Kalk, der durch Abfiltrieren leicht entfernbar und praktisch unlöslich ist. Aus Lösungen mit 10 mg Mangansulfat im Liter gelang die quantitative Abscheidung in weniger als 15 Minuten. Bedingung ist, daß das Fällungsmittel im Überschuß vorhanden ist, der allerdings nur gering zu sein braucht.

Die Filtrate waren stets frei von Mangan, da 100 ccm mit Salpetersäure, Silbernitrat und Ammonpersulfat erwärmt, keine Bildung von Übermangansäure erzeugten, eine Reaktion, die noch Hundertstel Milligramm Mangan im Liter anzeigt. Statt Kalkmilch ist gesättigtes Kalkwasser von bekanntem Gehalte vorzuziehen, weil die Regelung des richtigen Zusatzes keine Schwierigkeiten bereitet, und bei der großen Verdünnung der Lösung die Salze sofort miteinander in Reaktion treten können. Wenig erfreulich sind allerdings die beim Vermischen des Kalkwassers mit dem Grundwasser auftretenden Nebenreaktionen. Das gerieselte und enteisente Grundwasser besitzt schwachsauere Reaktion, hervorgerufen durch die aus der Zersetzung der Eisensulfate entstandene Schwefelsäure, außerdem noch freie und halbgebundene Kohlensäure. Erstere wird neutralisiert, letztere dagegen unter Bildung von Calciumcarbonat entfernt. Auf der einen Seite wird die bleidende Härte erhöht, auf der anderen die Carbonathärte vermindert, da die Bicarbonate des Kalkes und Magnesiums zum Teil ausgefällt werden. Ob das Wasser nicht dadurch geschmacklich verschlechtert wird, müssen Dauerversuche im großen erst noch lehren. Sollte dies geschehen, dann besteht immer noch die Möglichkeit durch Einblasen von Kohlensäure, Zusatz von Carbonatlösungen oder Zumischen von filtriertem Oderwasser den Geschmack entsprechend zu verbessern. Vielleicht kann auch der Kalkzusatz erheblich verringert werden. Ergeben sich nach allen diesen Richtungen günstige Resultate, dann würde sich die Reinigung des Breslauer Grundwassers etwa nach folgendem Schema vollziehen: 1. Entfernung des Eisens in Vorrieslern. 2. Vermischen des enteisenten Wassers mit konzentriertem Kalkwasser im bestimmten Verhältnis bis zur schwach alkalischen Reaktion. 3. Beschleunigung der Ausfällung des Mangans durch Rieselung, Kaskadenfall usw. unter Einblasen von Luft. 4. Führung des Wassers durch ein geeignetes Kammersystem zur Sedimentation des Niederschlags. 5. Vorfiltration des nunmehr neutralen Wassers durch ein geeignetes Filtermaterial (Sand mit kohlensaurem Kalk). 6. Erforderlichenfalls noch Nachfiltration nach Behandlung mit Kohlensäure bezw. carbonatreichem Wasser über geeignetes Material. *C. A. Neufeld.*

R. Gans: Reinigung des Trinkwassers von Mangan durch Aluminatsilikate. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 355—356.) Die in der Natur vorkommenden Zeolithe und zeolithischen Verbindungen haben bekanntlich die Fähigkeit, ihre Basen in Gestalt von Alkalien und alkalischen Erden gegen andere Basen umzutauschen. Wie der Verf. nachgewiesen hat, bestehen diese austauschfähigen Zeolithe zum größten Teil aus Gemischen von Tonerdedoppelsilikaten und Aluminatsilikaten. Die ersteren enthalten die Alkalien und alkalischen Erden an Kieselsäure gebunden und tauschen diese Basen binnen kurzer Zeit in geringerem Grade aus, während die Aluminatsilikate, welche die Basen an die Tonerde gebunden enthalten, sie während kurzer Zeit fast vollständig austauschen. Durch Bindung von Natron an die Kieselsäure oder an die Tonerde kann man zwei physikalisch und chemisch vollständig verschiedene zeolithische Körper künstlich darstellen. Ein sehr leicht durchlässiges Aluminatsilikat erhält man, wenn man tonerdehaltige Mineralien mit Alkalicarbonat unter Zusatz von so viel Quarz schmilzt, daß alles oder fast alles Alkalicarbonat durch Bindung des Alkalis an die Kieselsäure und Tonerde zersetzt ist, und diese Schmelzen mit Wasser auszieht. Die in körniger oder blätteriger Form zurückbleibenden Aluminatsilikate übertreffen an austauschender Kraft selbst die der natürlichen krystallisierten Zeolithe; die Zusammensetzung eines solchen Natriumaluminatsilikates entsprach ungefähr der Formel $2\,SiO_2 . Al_2O_3 . Na_2O + 6\,H_2O$. Die nach dem Vorschlage des Verf.'s hergestellten (von der Firma J. D. Riedel A.-G., Berlin, als „Permutit" in den Handel gebrachten) Calciumaluminatsilikate eignen sich vorzüglich zur Wasserreinigung. Sie geben an Wasser keine Alkalität ab, sind leicht durchlässig und tauschen in genügend dicker Schicht selbst bei einer Geschwindigkeit von 300—1000 mm pro Stunde alle

unerwünschten Basen aus dem Wasser aus. Sie vermögen ihre Basen nicht nur gegen Alkalien und alkalische Erden auszutauschen, sondern auch gegen Eisenoxydul, Manganoxydul, Silber usw. Bei Aufnahme von Eisenoxydul muß man verhindern, daß durch Zutritt von Luft Eisenoxyd gebildet wird, beim Manganoxydul ist ein Abschluß der Luft nicht erforderlich. Durch Waschen mit Calcium- oder Calciumnatriumchloridlösung lassen die Silikate das Manganoxydul unter Eintausch von Kalk oder Natron wieder in Lösung gehen. Man kann also die Aluminatsilikate fortlaufend regenerieren, wodurch ihre Verwendung sehr verbilligt wird. Die Reinigung eines manganhaltigen Wassers, welches wie das von Breslau noch erhebliche Mengen von freier Schwefelsäure und Eisensalzen enthält, würde sich folgendermaßen gestalten: Zuerst muß durch Rieselung eine vollständige Oxydation des Eisenoxyduls stattfinden, Da eine solche sich in neutralen Lösungen schneller vollzieht als in saueren, ist vor der Rieselung das Wasser mit fein verteilten natürlichen Calciumcarbonaten zu vermischen. Durch Zusatz von solchen wird auch das Eisenoxyd entfernt; der Eisenschlamm wird durch Filtration beseitigt. Hieran schließt sich die Filtration des nunmehr neutralen, eisenfreien, aber noch manganhaltigen Wassers durch Calciumaluminatsilikat. Bei einer etwa 15 cm starken Silikatschicht kann mit einer stündlichen Geschwindigkeit von etwa 1000 mm filtriert werden. Durch die bei der Fällung mit Calciumcarbonaten frei werdende Kohlensäure wird der Geschmack des Wassers verbessert. Auch die Behandlung mit Aluminatsilikat läßt eventuell vorhandene Bicarbonate des Calciums und Magnesiums im Wasser bestehen; es resultiert ein gutes wohlschmeckendes Trinkwasser. Sollte das Wasser infolge starken Gehaltes an freier Säure, Eisen- und Mangansalzen durch den Reinigungsprozeß einen zu hohen Kalkgehalt angenommen haben, so kann man diesen mittels des Aluminatsilikatverfahrens ganz nach Belieben wieder herabsetzen. Man verwendet in diesem Falle zur Regeneration der Silikate eine Lösung von Calciumnatriumchlorid, wodurch Calciumnatriumaluminatsilikate entstehen, welche den Kalk des Wassers zum Teil aufnehmen und dafür Natron an letzteres abgeben. Die Kosten des Verfahrens sollen nicht hoch sein. *C. A. Neufeld.*

George C. Whipple: Desinfektion als Mittel zur Wasserreinigung. (Journ. Gasbel. u. Wasserversorg. 1907, **50**, 165—166). Der Verf. teilt seine an einigen belgischen Wasserreinigungsanlagen angestellten Beobachtungen über die Wirkung von Chemikalien mit, die dem Trinkwasser zugesetzt werden, um es keimfrei zu machen. In Ostende wird das ziemlich trübe, harte und mehr oder weniger salzige Rohwasser nach dem Passieren eines Absitzbeckens mit einer geringen Menge Alaun versetzt, dann durch ein mechanisches Filter zwar geklärt, aber nicht bakteriologisch gereinigt. Das letztere geschieht mittels Chlortetroxyd, welches in der Anlage selbst aus Kaliumchlorat und Oxalsäure (früher Schwefelsäure) hergestellt wird. Das gasförmige, in Wasser gelöste Chlortetroxyd wird dem Abfluß von den mechanischen Filtern zugesetzt. Unter Einfluß des Sonnenlichts in dem mit Glas gedeckten Sterilisierraum wirkt das Chlortetroxyd auf das Wasser nach der Gleichung ein: $3\,Cl_2O_4 + 2\,H_2O = 4\,HClO_3 + O_2 + Cl_2$. Das eigentliche desinfizierend wirkende Mittel ist also naszierender Sauerstoff. Die bakteriologische Wirkung soll bei einem Verbrauch von 18 mg der gemischten Chemikalien auf je 1 Liter vortrefflich sein. Das Verfahren kann aber aus folgenden Gründen nicht empfohlen werden: 1. Die notwendigen Chemikalien sind im Vergleich mit Alaun, Soda usw. zu teuer; 2. das Chlortetroxyd ist bei höherer Temperatur explosiv; 3. Chlorverbindungen von bedenklichem Charakter bleiben noch ziemlich lange nach der Behandlung im Wasser zurück; 4. die Chloride des Wassers werden vermehrt; 5. ist das Wasser hart, so bildet sich freie Kohlensäure, ist es weich, so kann Salzsäure in freier Form darin zurückbleiben. — In Middelkerke wird das Wasser vor der mechanischen Filtration mit sogen. Ferrochlor als Fällungsmittel behandelt, das bei einer Mischung der Lösungen von

Eisenchlorid und Chlorkalk etwa nach folgender Gleichung entsteht: $Fl_2Cl_6 + 3\,CaO_2Cl_2 = 3\,CaCl_2 + Fe_2O_3 + 6\,HClO$. Der Prozeß zeichnet sich durch gleichzeitige Bildung eines Fällungs- (Fe_2O_3) und Desinfektionsmittel (HClO) aus. Die Lösungen werden kurz vor dem von oben in die mechanischen Filter erfolgenden Zusatze zum Wasser vermischt. Die Koagulation tritt sehr schnell ein. Das abfließende Wasser besitzt eine ausgezeichnete äußere Beschaffenheit und nur geringe Spuren beim Stehen nach wenigen Stunden verschwindenden freien Chlors; es besteht jedoch noch die Möglichkeit, daß die unterchlorige Säure aus dem Abfluß nicht vollständig entfernt wird. Nach der allgemeinen Ansicht ist bei allen sterilisierenden, Chlor leicht abgebenden Verbindungen der durch das freie Chlor gebildete Sauerstoff das eigentliche Desinfektionsmittel, das nach der Oxydation der organischen Substanz das Bakterienleben vernichtet. Bevor die hierzu erforderliche Menge Sauerstoff nicht durch Versuche leicht zu finden ist, kann auch unmöglich eine richtige Ansicht von der Trinkwasserreinigung durch Ozon gewonnen werden. Die bisherige Erfahrung lehrt, daß trübe Wässer und solche mit hohem Keimgehalt den größten Zusatz von Ozon zur vollständigen Sterilisation erfordern. Die Versuche, durch Behandlung mit Ozon ein brauchbares Trinkwasser zu erlangen, haben bis heute nur ergeben, daß das Ozon ein gutes Sterilisations- und Oxydationsmittel ist und für reines, farbloses Wasser oder für die Nachbehandlung nach einem Filtrationsverfahren brauchbar sein kann, daß aber die Kosten des Verfahrens zu groß sind, um zurzeit damit eine ökonomische Wasserversorgung zu ermöglichen. *C. A. Neufeld.*

C. Engler und **H. Sieveking:** Die Radioaktivität der Mineralquellen. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 811—813.) — Die Verbreitung radioaktiver Substanzen ist sehr weitgehend. Mit den außerordentlich empfindlichen Methoden zu ihrem Nachweis gelingt es, Spuren radioaktiver Stoffe in fast allen Erd- und Gesteinsproben festzustellen. Ebenso zeigen alle aus verschiedenen Tiefen zutage tretenden Wässer, sowie aus geringer Tiefe entnommenen Luftproben radioaktive Eigenschaften. Besonders trifft dies auf Mineral- und Thermalquellen zu, die bisweilen relativ sehr große Mengen radioaktiver Emanationen enthalten. Der freilich noch unbewiesene, aber immerhin recht wahrscheinliche Zusammenhang zwischen Emanation und Heilkraft bot den Verff. Anlaß zum Studium der Quellwässer auf radioaktive Eigenschaften. Der Nachweis der Radioaktivität läßt sich auf dreierlei Art führen. Man bedient sich entweder der Leuchtwirkungen, die freilich erst bei stärkeren Präparaten zutage treten, oder der Wirkung auf die photographische Platte, oder drittens der „Jonisierung" der Luft in der Nachbarschaft aktiver Stoffe, die in der erhöhten Leitfähigkeit für Elektrizität einen bequemen und ziffernmäßig festzustellenden Maßstab für die Stärke der Aktivität gewährt. Diese dritte Methode ermöglicht quantitative Untersuchungen. Die Aussendung korpuskularer Strahlung (Elektronen), welche die nötige Bedingung für die Radioaktivität einer Substanz ist, bewirkt eine erhöhte Leitfähigkeit der umgebenden Luft; dies zeigt sich bekanntlich darin, daß ein isoliert aufgestellter Konduktor seine ihm zu Beginn erteilte Ladung mehr oder weniger rasch verliert, was an einem mit ihm verbundenen Elektroskop einen Spannungsverlust bewirkt. Der dabei auftretende elektrische Strom unterscheidet sich von den Strömen in metallischen Leitern im wesentlichen dadurch, daß bei ihm Proportionalität zwischen Spannung und Stromstärke nur bis zu einer gewissen Spannung, die man Sättigungsspannung nennt, besteht. Diese liegt um so höher, je stärker die Jonisierung ist. Bei bestehender Sättigungsspannung läßt sich aus dem Spannungsabfall in der Zeiteinheit und aus der elektrostatischen Kapazität des geladenen Systems die Stromstärke berechnen, die durch die Anwesenheit der radioaktiven Substanz zustande kommt. Im allgemeinen muß man sich mit der relativen Messung begnügen. Es empfiehlt sich, eine Substanz als Einheit zu nehmen, etwa den Fango als Beispiel schwach aktiver Stoffe, das Urankaliumsulfat als Beispiel stark aktiver. In Anlehnung an den Curie'-

schen Apparat zur Messung der Stärke haben die Verff. einen Apparat konstruiert, der allen Strahlungsarten angepaßt ist; dieser wird näher beschrieben. Eine Flüssigkeit kann ihre radioaktiven Eigenschaften entweder dem Gehalt an einer radioaktiven Substanz verdanken, oder sie kann radioaktive Emanation gelöst enthalten. Welches von beiden der Fall ist, stellt man am leichtesten durch Auskochen fest; die Emanation wird dadurch vollständig ausgetrieben, und nachher durchperlende Luft wird nicht mehr jonisiert. Ist aber radioaktive Substanz im Wasser, so zeigt sich dieses nach Verlauf einiger Zeit wieder emanationshaltig. Zu diesem Zweck haben die Verff. einen Apparat, das Fontaktoskop, konstruiert, den sie ebenfalls beschreiben. Die Verff. haben eine große Anzahl von Quellen in dieser Richtung untersucht; sie teilen die Ergebnisse bei einigen der emanationsreichsten oder sonst sehr bekannten Mineralquellen mit; die Aktivität ist in Mache-Einheiten ausgedrückt. Die Radioaktivität der Quellwässer ist nicht völlig konstant, doch sind die Schwankungen relativ nur gering. Von den bekannteren Quellen seien beispielsweise einige angeführt; so ergab die Grabenbäckerquelle in Gastein (Temperatur 36,3°) 155 Mache-Einheiten, die Büttquelle in Baden-Baden (Temperatur 23,5°) 126 Mache-Einheiten, der Karlsbader Sprudel (Temperatur 72,5°) 0,4 Mache-Einheiten usw., die höchste Radioaktivität, nämlich 372 Mache-Einheiten zeigte die altrömische Quelle in Lacco Ameno (Temperatur 57°). Im Thermalschlamme der Badener Quellen gelang es den Verff. Radiothor nachzuweisen und damit die früheren Beobachtungen von Elster und Geitel zu bestätigen, die aus dem Schlamme ein Präparat hergestellt hatten, welches Thoremanation gab, dabei aber viel stärker aktiv war, als bis dahin bekanntes Thor, Die Verff. weisen noch auf den relativ hohen Gehalt verschiedener Schlamme an Bariumsulfat hin, dessen Anwesenheit mit dem Radium höchst wahrscheinlich in naher Beziehung steht. Gerade das an Bariumsulfat reichste Sediment (Freibadquelle Baden) erwies sich als dasjenige, aus dem sich ein selbstleuchtendes Radiumpräparat von großer Strahlungsintensität herstellen ließ. Schon Allen hat nach der Feststellung der Radioaktivität der Quellen von Bath auf den mutmaßlichen Zusammenhang von Aktivität und Heilkraft hingewiesen, eine Erklärung, die zwei bisher unaufgeklärte Punkte zwanglos aufhellte: die Vergeblichkeit der künstlichen Darstellung, die stets minderwertigen Ersatz ergab, und die Abnahme der Heilwirkung fern von der Quelle nach dem Versand des Wassers. Ist doch schon nach 4 Tagen mehr als die Hälfte der Emanation verschwunden und nach weiteren 8 Tagen nur noch etwa $^1/_{20}$ davon vorhanden.

C. A. Neufeld.

Welwart: Eisenfreies Wasser in der Textilindustrie. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 329.) — In Bleichereien, Färbereien, auch Lederfabriken, in der keramischen und chemischen Industrie ist die Verwendung von vollständig eisenfreiem, weichem Wasser unumgänglich erforderlich. Vielfach, namentlich in Lederfabriken, wird überdies gefordert, daß das zur Extraktion der Gerbstoffe verwendete Wasser absolut frei von Soda und Ätznatron ist, während ein geringer Kalküberschuß statthaft ist. Nach keinem bisher bekannten Verfahren konnte ein diesen Anforderungen vollkommen entsprechendes Fabrikationswasser gewonnen werden. Der Verf. macht nun darauf aufmerksam, daß der kohlensaure Baryt ein vorzügliches Fällungsmittel für alle Eisensalzlösungen ist; die Fällung des Eisens erfolgt quantitativ und fast augenblicklich. In Verbindung mit gebranntem Kalk wird kohlensaurer Baryt von verschiedenen Seiten zur Wasserreinigung empfohlen. Das Baryt-Kalk-Verfahren, welches sich auch für organisch und durch feinste Tonteilchen verunreinigte Wässer zur Klarfiltration vorzüglich bewährt hat, liefert ein vollständig eisen-, ätznatron- und sodafreies Wasser.

C. A. Neufeld.

R. Rinne: Über das Verhalten von Magnesiumcarbonat beim Kochen der Lösung. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 125—126.) — Über das Vorhandensein

von Magnesiumcarbonat in gekochtem Wasser sind sehr widersprechende Ansichten geäußert worden. Der Verf. hat aus einer sehr großen Anzahl von Wasseranalysen die Überzeugung gewonnen, daß das Magnesium gerade in Form eines Carbonats einen sehr wesentlichen Bestandteil der bleibenden Härte bilden kann und in viel geringerem Grade als der kohlensaure Kalk durch Kochen ausgefällt wird. Er hat untersucht, bis zu welchem Grade sich der Gehalt an MgO durch Kochen einer Lösung von $MgCO_3$ in kohlensäurehaltigem Wasser herabdrücken läßt, und in welcher Form das Magnesiumcarbonat dabei in Lösung bleibt. Die Magnesiumcarbonatlösung wurde durch Einwirkung von Kohlensäure auf in destilliertem Wasser suspendiertes reines Magnesiumoxyd gewonnen. Was den nach dem Kochen in Lösung bleibenden Teil von MgO betrifft, so zeigte es sich, daß dessen Menge einerseits von dem ursprünglichen Gehalt der Lösung, andererseits von der Dauer des Kochens abhängig ist. Wie die Versuche zeigen, läßt sich auch durch andauerndes Kochen das Magnesium, wenn es als Carbonat in Lösung ist, nicht vollständig entfernen, und es bleibt eine gewisse Menge, die etwa einem deutschen Härtegrad entspricht, in Lösung. Da nach den Versuchen von Treadwell und Reuter das Magnesiumbicarbonat bei Abwesenheit freier Kohlensäure nur in einem Gemenge mit Monocarbonat existieren kann, so wird auch hier in Lösung ein solches Gemenge vorliegen, in dem das Bicarbonat vorherrscht. Der beim Kochen erhaltene Niederschlag entspricht dem basischen Carbonat von der Formel $5\,MgO,\ 4\,CO_2, + 5\,H_2O$. Dieses basische Carbonat soll beim Kochen einer Lösung von Magnesiumcarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser und Trocknen des Niederschlages erhalten werden. Beim längeren Verweilen in der kochenden Lösung wird der Niederschlag unter Abspaltung von CO_2 und Aufnahme von Wasser reicher an $Mg(OH)_2$. *C. A. Neufeld.*

G. Bruhns: Über den kohlensauren Kalk im Wasser und im Saft. (Deutsche Zuckerind. 1906, **31**, 1409; Österr.-Ungar. Zeitschr. Zuckerind. u. Landwirtsch. 1907, **36**, 335—337.) — Zur Klarstellung der widersprechenden Angaben in der Literatur über die Löslichkeit des kohlensauren Kalkes in Wasser hat Verf. neue Versuche mit kohlensäurefreiem Wasser angestellt und gibt die Löslichkeit zu 20 mg Calciumcarbonat in 1 l an, womit auch die Tatsache in Einklang steht, daß bei der Reinigung von Kesselspeisewasser mit Soda ein Wasser erhalten wird, welches 2 deutsche Härtegrade besitzt. Die Löslichkeit des kohlensauren Kalkes in kaltem und in heißem Wasser ist dieselbe, weil man eine heißgesättigte Lösung abkühlen und eine kaltgesättigte erhitzen kann, ohne daß eine Ausscheidung erfolgt. Amorpher kohlensaurer Kalk soll nach Verf. in Wasser leichter löslich sein als der krystallinische; der erstere ist aber in der Lösung unbeständig und geht in letzteren über, weshalb sich auch Lösungen des amorphen Salzes beim Erhitzen sofort und bei gewöhnlicher Temperatur meist nach kurzer Zeit trüben. Da bei der Wasserreinigung mit Soda der kohlensaure Kalk sich in amorpher Form bildet, so muß man die Flüssigkeit genügend lange stehen lassen, damit die amorphe Verbindung in die krystallinische übergeht und sich ausscheidet. Lösungen des einfach kohlensauren Kalkes röten Phenolphtalein und bläuen Lackmus. Durch andere Kalksalze wird die Löslichkeit des kohlensauren Kalkes zwar vermindert aber nicht ganz aufgehoben. In alkalischen Zuckerlösungen ist der amorphe kohlensaure Kalk leicht, der krystallinische dagegen sehr schwer löslich. Solche Lösungen lassen sich kochen, ohne daß eine Abscheidung von kohlensaurem Kalk stattfindet. Erst durch Zusatz einer Säure (z. B. auch durch Buttersäure, welche durch Bakterientätigkeit gebildet wird, wie bei der sogen. Schaumgärung der Füllmassen) entsteht zunächst eine Abscheidung von kohlensaurem Kalk, welcher durch einen Überschuß an Säure unter Zersetzung gelöst wird. Auch Zuckerkalklösung besitzt starkes Lösungsvermögen für amorphen kohlensauren Kalk. Deshalb löst sich der bei Zusatz von Sodalösung zu Zuckerkalklösung anfänglich entstehende

Niederschlag wieder auf. Diese Löslichkeitsverhältnisse spielen auch in der Praxis eine wichtige Rolle; durch sie erklärt sich z. B. auch die Erscheinung, daß stark alkalische Säfte nicht sofort beim Beginn der Saturation mit Kohlensäure sich trüben, weil der zunächst entstehende kohlensaure Kalk durch die Saccharatlösung gelöst wird.

A. Scholl.

R. Salich: Zwei Ausscheidungen aus Dampfkesseln des Zuckerfabriksbetriebes. (Österr.-Ungar. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. 1907, **36**, 227 bis 228.) — Die eine der Abscheidungen war eine fettig-schmierige schwarze Masse, welche zur Hälfte aus Mineralfett bestand, während die Asche 5,77% Eisenoxyd und Tonerde, 2,59% Kupferoxyd und 0,82% Zinkoxyd enthielt. Verf. nimmt an, daß das Mineralfett eine Emulsion mit den übrigen Bestandteilen herbeiführt, sodaß die Masse an der Oberfläche des Wassers schwimmt, durch die Bewegung beim Sieden an die höheren, vom Wasser nicht benetzten Teile der Kesselwand geschleudert wird, hier anbrennt und zu Korrosionen Veranlassung gibt. Den Gehalt an Kupfer- und Zinkoxyd erklärt Verf. durch die Verwendung von Kondenswasser, welches sauere Zersetzungsprodukte von Zucker enthält und infolgedessen die messingenen Armaturen angreift. — Die zweite Ausscheidung enthielt 1,8% Leinöl, welches von einem vor der Inbetriebnahme des Kessels nicht beseitigten inneren Anstrich mit Eisenfarbe herrührte.

A. Scholl.

H. Claassen: Über Ausscheidungen in Dampfkesseln der Zuckerfabriken. (Österr.-Ungar. Zeitschr. Zuckerind. und Landw. 1907, **36**, 374.) — Verf. weist darauf hin, daß im Gegensatz zu der Ansicht von Salich (vergl. vorstehendes Referat) das Vorhandensein von Kupfer und Zink in den Dampfkesselausscheidungen auf die Verwendung von Brüdenwasser zum Kesselspeisen zurückzuführen sei. Vivien habe schon darauf hingewiesen, daß diese Brüdenwässer Kupfer gelöst enthalten, wenn die messingenen Heizrohre infolge ungenügenden Abzuges der Ammoniakgase zerfressen werden. Solche kupferhaltige Speisewässer können Korrosionen der Kesselwände hervorrufen, indem das gelöste Kupfer sich als metallisches Pulver ausscheidet, während eine äquivalente Menge Eisen gelöst wird. Dieses letztere wird dann meistens durch das Ammoniak der Brüdenwässer oder durch zugesetzte Soda wieder als Eisenoxyd ausgefällt, sodaß die Ausscheidungen Eisen und Kupfer enthalten. — In einer kurzen Erwiderung ist Salich der Ansicht, daß in dem von ihm untersuchten Falle die beiden genannten Ursachen für das Vorhandensein von Kupfer und Zink mitgewirkt hätten.

A. Scholl.

A. P. Lidow: Über die Bestimmung der gesamten, bleibenden und zeitweiligen Härte des Wassers. (Techn. Sbornik. 1906, **17**, 53; Chem.-Ztg. 1906, **30**, Rep. 156.) — Die in der Technik vielfach angewendete Methode der Härtebestimmung durch Titration mit Seifenlösung verbessert Verf. durch Verwendung einer aus reiner Oleinsäure hergestellten Seifenlösung. 10,08 g oder 11,25 ccm Oleinsäure werden in 96%-igem Alkohol gelöst und mit 1 ccm einer $^1/_2$%-igen Phenolphthaleinlösung und 2,5 g reinem Ätzkali, in 100 ccm Wasser und 100 ccm Alkohol gelöst, versetzt. $^4/_5$ der Ätzkalilösung kann auf einmal zugesetzt werden, der Rest jedoch in kleinen Mengen bis zu der durch das Phenolphthalein angezeigten Neutralisation. Alsdann wird mit Alkohol auf 1 l aufgefüllt. Beim Neutralisieren ist Schütteln zu vermeiden und nur durch Rühren mit einem Glasstabe zu mischen. Da 564 mg Oleinsäure 56 mg Kalk binden, so entspricht jedes ccm der Seifenlösung 1 mg CaO oder einem deutschen Härtegrade.

A. Scholl.

Max Mayer und **E. G. Kleiner:** Über die Methoden der Härtebestimmung im Wasser. (Journ. Gasbel. u. Wasservers. 1907, **50**, 321—327 und 353—356.) — Die Verff. haben die Verfahren von Clark und Wartha-Pfeifer einer vergleichenden Kritik unterzogen; sie gelangen auf Grund sehr umfassender

Versuche zu folgenden Ergebnissen: Das Verfahren von Wartha-Pfeifer leidet bei der Bestimmung der Gesamthärte an der Löslichkeit des Calciumcarbonats, wodurch die Gesamthärte und damit auch die permanente Härte zu niedrig ausfallen; größere Abweichungen als 0,6 Härtegrade sind jedoch selten. Ist in einem Wasser Alkalibicarbonat enthalten, so wird die Bestimmung der permanenten Härte illusorisch. Die Methode genügt vollkommen, wenn die Härte eines Wassers mit technischer Genauigkeit ermittelt werden soll. Wird das Verfahren aber zur Berechnung der für die Reinigung erforderlichen Zusätze benutzt, so ergeben sich Schwierigkeiten, auf die später zurückgekommen werden soll. Die Clark'sche Methode gibt bei einiger Übung annehmbare Werte; die Gesamthärte läßt sich mit ungefähr derselben Genauigkeit ermitteln wie nach Wartha-Pfeifer. Nicht zu verkennen ist jedoch, daß sowohl einigermaßen erhebliche Mengen freier Kohlensäure wie auch geringere Magnesiagehalte der Wässer störend bei der Härtebestimmung wirken können. Die permanente Härte im Sinne Wartha-Pfeifer's kann aus der Differenz der Härte des halbstündig gekochten Wassers und seiner nachherigen Alkalinität mit genügender Genauigkeit festgestellt werden. Bei Anwesenheit von Alkalibicarbonat läßt sich die ursprünglich vorhandene permanente Härte nicht ermitteln. Es ist daher zu empfehlen, sich zur Bestimmung der Gesamthärte der Wartha-Pfeifer'schen Methode zu bedienen; von einer Unbrauchbarkeit des Clark'schen Verfahrens kann aber keine Rede sein.

C. A. Neufeld.

Bestimmung von Kalk und Magnesia im Trinkwaser. Vorbereitung von Wasser zu gewerblichen Zwecken. (Pharm. Zentralhalle 1907, **48**, 697—701.) — Der ungenannte Verf. gibt im ersten Teile der Abhandlung einen Überblick über die gebräuchlichsten Methoden zur Bestimmung der Härte eines Wassers und führt die Ergebnisse seiner eigenen vergleichenden Versuche an. Darnach konnten genau übereinstimmende Werte der Wartha'schen Methode mit der gewichtsanalytischen nicht erhalten werden, doch verdient die erstere den Vorzug vor dem Clark'schen Verfahren (Titration mit Seifenlösung), weil dieses bei harten Wässern häufig versagt und bei 20 Härtegrade nicht übersteigenden Wässern mit der Gewichtsanalyse nur auf 3—5 Grade übereinstimmende Werte erhalten werden. — Weiter bespricht der Verf. die bekanntesten Verfahren zur Vorbereitung von Wasser zu gewerblichen Zwecken, wie Enteisenung, Entfernung des Kalkes und der Magnesia. Bei dem Zusatz von Alkalien zu diesem Zwecke bedient man sich in großen Anlagen zur Kontrolle, ob genügend Lauge zugesetzt wurde, mit Vorteil des Erfmann'schen Kesselwasser-Kontrolleurs. Der Verf. beschreibt diesen Apparat näher; letzterem sind zur Feststellung der Endreaktionen 2 geheimnisvolle Flüssigkeiten beigegeben. Der Verf. hat diese untersucht und gefunden, daß die gelbe Flüssigkeit Ätznatron und Soda enthält und mit Methylorange gelb gefärbt ist. 10 ccm dieser gelben Flüssigkeit entsprechen 7,5 ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure und 23,3 ccm der beigegebenen weißen Flüssigkeit. Letztere ist etwa $^1/_{80}$ N.-Schwefelsäure, von welcher 10 ccm 3,1 ccm $^1/_{10}$ N.-Kalilauge zur Sättigung erfordern. *C. A. Neufeld.*

A. Komarowsky: Zur volumetrischen Bestimmung beliebiger Mengen Schwefelsäure in natürlichen Wässern. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 498—499.) — Das Verfahren ist ganz analog dem von G. Bruhns (Z. 1907, **13**, 215) angegebenen, welches dem Verf., wie er in einer Nachschrift mitteilt, unbekannt geblieben war. Der Unterschied liegt nur in der Arbeitsweise: während Bruhns in der Kälte arbeitet, erwärmt der Verf. die Lösung zur Förderung der Reaktion zwischen Sulfat und Bariumchromat. Nach den Erfahrungen des Verfs. soll die Genauigkeit der Methode nichts zu wünschen übrig lassen. *C. A. Neufeld.*

A. Di Donna: Über die Bestimmung der organischen Stoffe im Meerwasser und in viel Chlorüre enthaltendem Wasser und über eine

Modifikation der Kubel-Tiemann'schen Methode. (Zeitschr. analyt. Chem. 1907, **46**, 516—520.) — Zur Bestimmung der organischen Substanzen im Meerwasser eignen sich die am meisten bekannten Methoden nicht, weil die vorherrschend vorhandenen Chloride die Reaktion mit Kaliumpermanganat sehr störend beeinflussen. Der raschen Entfärbung des Permanganats folgt nämlich die Bildung eines rotbraunen, durch weiteren Zusatz von verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) löslichen Niederschlags, wodurch dann der Verbrauch von übermangansaurem Kali bedeutend gesteigert wird. Ganz dieselbe Wirkung bringt eine Lösung von chemisch reinem Chlornatrium hervor. Der Verf. weist nach, daß die Entfärbung des Kaliumpermanganats von der Wirkung der Schwefelsäure auf den Gehalt an Chloriden im Wasser abhängt, der vom Gehalt an organischen Stoffen scharf zu unterscheiden ist. Um diese Fehlerquelle bei der Bestimmung der organischen Substanzen im Meerwasser auszuschließen, scheidet der Verf. das Chlor mit schwefelsaurem Silber ab, welches aus einer Lösung von salpetersaurem Silber rein dargestellt wird. Dazu ist es vor allem nötig, den Chlorgehalt des Wassers zu kennen, welcher mittels einer 4,794 g Silbernitrat im Liter enthaltenen Lösung bestimmt werden kann, wovon 1 ccm genau 1 mg Chlor entspricht. Sind die mg Chlor bekannt, so werden sie, indem man mit 1,0282 [Cl (35,45) : HCl (36,45) = 1 : x; x = 1,0282] mulipliziert, auf Salzsäure umgerechnet und nochmals mit 4,2806 [2 HCl (72,9) : Ag_2SO_4 (311,86) = 1 : x; x = 4,2806] multipliziert, so erhält man die Menge des Silbersulfats, die nötig ist, um das vorhandene Chlor als Chlorsilber auszuscheiden. Im übrigen führt man die Bestimmung nach Kubel-Tiemann aus, indem man 5 ccm verdünnte Schwefelsäure und 10 ccm einer Kaliumpermanganatlösung hinzufügt und 10 Minuten lang kochen läßt, und zwar auf einem Asbestteller, um das durch den starken Chlorsilberniederschlag bewirkte Stoßen zu vermeiden. Schon nach 5 Minuten scheidet sich der Niederschlag gut ab und die Mischung wird vollkommen klar. Nach Zusatz von 10 ccm Oxalsäure ($^1/_{100}$-normal) titriert man dann mit Kaliumpermanganat. Mit diesem Verfahren hat der Verf. im Wasser des Hafens von Neapel einen Sauerstoffverbrauch von 8,6—9,09 mg im Liter feststellen können, während das Wasser im Golf, 400 m vom Strande, nur einen Sauerstoffverbrauch von 3,35 mg aufwies. *C. A. Neufeld.*

M. R. Moffatt und **H. S. Spiro**: Einfache kolorimetrische Bestimmung des Bleies im Trinkwasser. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 639.) — Die Verff. fanden, daß außer Kupfer- auch Zink- und Bleisalze mit Hämatein blaue Verbindungen liefern. Da Zink und Kupfer nur selten im Trinkwasser vorhanden sind, so dürfte sich Hämatein zum kolorimetrischen Nachweise des Bleies im Trinkwasser eignen. Zur Ausführung der Methode bereite man sich eine Hämateinlösung durch Lösen von 0,5 g der Krystalle in 1 l heißen Wassers. Die Versuche werden am besten in 100 ccm-Reagensgläsern ausgeführt, von welchen man eins mit dem zu prüfenden Wasser, ein anderes mit reinem salzfreiem Wasser und einige andere mit genau eingestellten Bleisalzlösungen zur Marke auffüllt. Nun läßt man in jedes der Gläser 0,5—1 ccm der Hämateinlösung einfließen und schüttelt gut durch. Nach kurzem Stehen kann man sich durch Vergleichung der Tiefe des Blaues ein bestimmtes Urteil über den Gehalt an Blei in dem zu prüfenden Wasser bilden. Mit salzfreiem Wasser gemischt liefert Hämatein eine klares Rot, bei Anwesenheit der geringsten Spur von Blei dagegen ein deutlich erkennbares Blau. Man bereitet am besten Bleisalzlösungen, von denen 1 ccm auf 100 verdünnt eine Flüssigkeit liefert, die 1 Teil Blei in 1 000 000 Teilen Wasser enthält. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist so groß, daß noch ein ganz schwaches Blau bei einem Gehalte von 1 Teil Blei in 2 000 000 Teilen Wasser eintritt. Die Hämateinlösung muß frisch bereitet werden, da sie sich bald zersetzt und an Empfindlichkeit verliert. Das zur Bereitung der Bleisalzlösungen dienende Wasser ist vorher mit Hämateinlösung für sich zu prüfen. Bei der hohen Empfindlichkeit der Reaktion muß sehr sauber gearbeitet werden.

C. A. Neufeld.

Kuckuk: Bakteriologische und mikroskopische Untersuchung des Wassers. (Journ. Gasbel. u. Wasserversorg. 1907, **50**, 199—205.)

E. J. Köhler: Reinigung von Oberflächenwasser durch die Filtration, Lüftung und Durchlichtung nach dem Verfahren von Puech. (Journ. Gasbel. u. Wasserversorg. 1907, **50**, 282—284.)

A. Stutzer und A. Reich: Die Analyse des Wassers aus dem Toten Meer. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 845.)

P. Carles: Fluor in den Mineralwässern. (Compt. rend. 1907, **144**, 37—39; Chem. Zentrbl. 1907, I, 753—754.)

Über die Radioaktivität der russischen Mineralwässer und Mineralschlämme. (Farmaz. Journ. 1906, **45**, 254; Chem.-Ztg. 1906, **30**, Rep. 193.)

G. Magri: Über die Radioaktivität des Thermalschlammes aus den Bädern von Lucca (Toscana). (Atti R. Accad. d. Linc. Roma 1906, [5] **15**, II, 699—704; Chem. Zentrbl. 1907, I, 661.)

E. Wiener: Ischler Heilquellen. (Wien. med. Wochensch. 1906, **56**, 1191; Chem.-Ztg. 1906, **30**, Rep. 238.)

A. Gautier und Ch. Moureu: Über das artesische Wasser des Parks von Ostende. (Journ. Pharm. Chim. 1907, [6] **25**, 321—326.)

O. Lecomte: Die Mineralwässer in Persien. (Journ. Pharm. Chim. 1907, [6] **25**, 102—104, 377—378 u. 432—436.)

Patente.

Richard Kurka in Frankfurt a. M.: Verfahren zum Reinigen von Wasser durch Berieselung und Filtration unter Verwendung hohler Filterkörper. D.R.P. 186763 vom 1. Oktober 1905. (Patentbl. 1907, **28**, 2284.) — Bei diesem Verfahren wird das Rohwasser freistehenden, nicht von einer Filterkammer umgebenen hohlen Filterkörpern durch allseitige Berieselung zugeführt und die Filtration in bekannter Weise dadurch eingeleitet, daß der Hohlraum des Filterkörpers zunächst mit reinem Wasser gefüllt und darauf bei Beginn des Filtrierens dieses Wasser zum Abfluß gebracht wird, wobei es das zugeführte Rohwasser nachsaugt, während das überschüssige Rohwasser unter gleichzeitiger Reinigung der Filterfläche während der Filtration außen abfließt.

E. Declercq in Lille, Frankr.: Verfahren zur Reinigung von Wasser durch gelöste Fällungsmittel. D.R.P. 185928 vom 17. März 1905. (Patentbl. 1907, **28**, 2048.) — Das Verfahren zur Reinigung von Wasser durch gelöste Fällungsmittel erfolgt nach vorliegender Erfindung in der Weise, daß die Gesamtmenge des Rohwassers zunächst mit verhältnismäßig großen Mengen der bei einer vorhergegangenen gleichen Wasserreinigung erhaltenen dichten Niederschläge von der sich bei der Reaktion bildenden Art und erst dann mit der Lösung des Fällungsmittels selbst versesetzt wird, wobei zweckmäßig die schwereren, größeren Teile der Niederschläge von den leichteren, kleineren getrennt und nur letztere bei Bildung neuer Niederschläge benutzt werden, zu dem Zwecke, die Bildung neuer Niederschläge durch sofortiges Absetzen auf den Teilen des alten Niederschlages zu beschleunigen.

Firma A. L. G. Dehne in Halle a. S.: Verfahren zur Herstellung eines schwimmenden Wasserreinigungsmittels aus kohlensaurem Baryt. D.R.P. 183965 vom 15. Dezember 1905. (Patentbl. 1907, **28**, 1751.) — Zum Reinigen von Wasser hat man sich bereits des in feiner Pulverform künstlich gewonnenen kohlensauren Baryts bedient, mit dem man das zu reinigende Wasser dadurch in dauernde Berührung brachte, daß man ihn durch mechanische Hilfsmittel in ständiger Bewegung erhielt. Die vorliegende Erfindung betrifft nun ein Verfahren zur Herstellueg eines fein zerteilten kohlensauren Baryts, welcher im Wasser schwimmt und in folgedessen mit diesem in steter inniger Berührung bleibt. Zu diesem Zweck wird der kohlensaure Baryt auf chemischen Wege durch Ausfällung aus einer Barytlösung hergestellt, der vorher das feingemahlene Pulver eines leicht schwimmenden, nicht löslichen Stoffes, wie Kork, Kohle, Schamotte, Asbest, Pflanzenfasern und dergl. zugesetzt wird. Die einzelnen kleinen Fremdkörperchen werden dabei von Barytstaub umhüllt und bilden so feine Klümpchen, die sich im Wasser schwebend erhalten.

Dr. Georg Erlwein in Berlin und **Ernst Marquandt** in Charlottenburg: Verfahren zur Präparierung von Wasser für Fischbehälter. D.R.P. 188488 vom 12. Mai 1906. (Patentbl. 1907, **28**, 2434.) — Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Präparierung von Wasser für Fischbehälter, aus welchen durch Lüftung oder entsprechende Behandlung mit anderen Gasen die Kohlensäure entfernt werden soll. Dieses Verfahren besteht darin, daß das Wasser vor seiner Verwendung mit solchen Mengen geeigneter Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure) behandelt wird, daß die an Kohlensäure gebundenen Basen abgesättigt oder übersättigt werden.

A. Oelker.

Gebrauchsgegenstände.

Mineralöle.

J. Marcusson: Die optische Aktivität der Erdöle. (Chem.-Ztg. 1907, 31, 419—422.) — Der Verf. hat früher schon mit Hilfe der Liebermann'schen Reaktion die Gegenwart von Cholesterin in Erdölen, insbesondere in Ichthyolrohöl aus bituminösem Schiefer festgestellt. Er hat sich bemüht, noch weitere Beweise hierfür zu erhalten. Um die Ähnlichkeit des von ihm aus Oleïnen künstlich erhaltenen Mineralöles mit dem natürlichen weiter zu beweisen, hat der Verf. die unverseifbaren Teile der Oleïne nach dem Vorgange C. Engler's durch Fraktionierung im Vakuum untersucht. Hierzu diente der Apparat von Ubbelohde (Zeitschr. angew. Chem. 1906, 19, 753 und 757). Wie die erhaltenen Resultate zeigen, nahm das Drehungsvermögen der Fraktionen mit steigendem Siedepunkt zu, ganz wie es Engler bei natürlichen Mineralölen beobachtet. Ganz ähnlich verhielten sich die unverseifbaren Bestandteile eines Wollfettoleïns. Von den Destillaten wurden auch die Jodzahlen ermittelt und zwar sowohl nach Wijs (einstündige Einwirkung), als auch nach v. Hübl-Waller (24-stündige Einwirkung). Die nach beiden Methoden erhaltenen Werte zeigten erhebliche Differenzen, die mit steigendem Drehungsvermögen zunahmen. Dieses Verhalten wurde vom Verf. auf Cholesterinderivate zurückgeführt, und wirklich wurde bei der Untersuchung von Cholesterin die Jodzahl nach Wijs zu 109,4, nach Waller zu 29,4 ermittelt; die erhaltenen Umsetzungsprodukte zeigten sehr verschiedene Eigenschaften. Eine weitere bedeutungsvolle Ähnlichkeit zwischen künstlichen und natürlichen Mineralölen findet sich im Verhalten beider gegen konzentrierte Schwefelsäure; bei beiden nimmt dabei das Drehungsvermögen ab, verschwindet aber nicht. — Gegen die Annahme des Verf.'s, daß Cholesterinderivate die Ursache der optischen Aktivität des Erdöls seien, hat C. Neuberg (Biochem. Zeitschr. 1906, 1, 374) eingewandt, daß der Cholesteringehalt der Fette zu gering sei, um die zum Teil beträchtliche Aktivität der Erdöle zu bedingen. Demgegenüber weist der Verf. auf folgende Punkte hin: 1. Die Fette der Seetiere, die auch nach Engler hauptsächlich für die Bildung des Erdöls in Frage kommen, enthalten weit mehr Cholesterin (0,5—2,2 %), als die meisten übrigen Fette. 2. Als Ursache der optischen Aktivität des Erdöls kommt nicht nur das in den Fetten enthaltene Cholesterin bezw. Phytosterin in Frage, sondern das Cholesterin des gesamten Organismus, der zur Bildung des Erdöls Anlaß gegeben hat. Die sehr resistenten Cholesterine dürften ebenso wie die Fette die leicht verwesenden Eiweißkörper überdauert haben. 3. Bei der Umwandlung der Fettsubstanz in Erdöl dürfte eine Anreicherung der sehr beständigen Cholesterinderivate erfolgt sein. 4. Es ist zu beachten, daß Cholesterin sehr leicht durch Wasserabspaltung in Kohlenwasserstoffe, Cholesterilene, übergehen kann, die weit stärker aktiv sind, als die Muttersubstanz. Engler (Z. 1907, 13, 727) nimmt an, daß bei der Zersetzung von Fetten zunächst leichte Öle, Protopetroleum, gebildet seien, die allmählich durch Polymerisation und Kondensation in Schmieröle umgewandelt seien. Die dem entgegenstehende Annahme des Verf.'s, daß in den meisten Fällen hochmolekulare schmierölartige Stoffe vor den leichten Kohlenwasserstoffen entstanden, daß letztere im wesentlichen sekundäre Spaltungsprodukte der schweren Kohlenwasserstoffe seien, wird durch die von Rakusin mit Hilfe der Tschugajeff'schen Reaktion experimentell nachgewiesene Anreicherung aktiver Cholesterinderivate in den Schmierölanteilen und ihr fast vollständiges Fehlen in den leichten Ölen, ferner durch das Ansteigen des Drehungsvermögens mit steigendem Siedepunkt und spezifischem Gewicht bestätigt. Außerdem weisen auch geologische Gründe und das vom Verf. studierte Verhalten der Fettsäuren bei der Zersetzung unter Druck auf die Richtigkeit seiner Annahme hin. Auch der Anschauung P. Walden's (Z. 1907, 13, 506), daß wesentlich pflanzliches Material zur Entstehung des Erdöls beigetragen habe, kann der Verf.

nicht beipflichten; sie ist auch bereits von verschiedenen Autoren widerlegt worden. Die Einwände Walden's gegen die Anschauung des Verf.'s können von diesem nicht als stichhaltig anerkannt werden. Indem er die Gegenwart von Cholesterin- oder Phytosterinderivaten im Erdöl als erwiesen ansieht, bestreitet er jedoch nicht, daß auch noch andere optisch aktive Stoffe im Erdöl vorkommen können. *C. A. Neufeld.*

J. Marcusson: Die Ursache der optischen Aktivität des Erdöls. Ein Beitrag zur Frage der Entstehung des Erdöls und der Asphalte. (Mitt. a. d. Kgl. Materialprüfungsamt 1907, **25**, 124—125.) — Die Anschauung des Verf.'s, daß die Aktivität des Erdöls auf Cholesterinderivate zurückzuführen sei, wird von ihm in der Abhandlung näher begründet; dabei führt er weiteres über das von Cholesterinderivaten herrührende Drehungsvermögen künstlich aus Fetten dargestellter Mineralschmieröle aus (vergl. vorstehendes Referat). In nächster Beziehung zum Erdöl stehen die natürlichen Bitumina, die Asphalte. Man nimmt an, daß sie aus Erdöl durch Verdunsten der leichten Anteile und nachfolgende Polymerisation und Oxydation der schweren Öle, oft unter gleichzeitiger Einwirkung von Schwefel, entstanden seien. Um diese Anschauung zu bestätigen, mußten die Bitumina aktive Cholesterinderivate enthalten. Da die Bitumina wegen ihrer dunklen Farbe für die optische Untersuchung nicht verwendbar sind, hat der Verf. Destillate aus dem aus Fischresten entstandenen Bitumen des Seefelder Schiefers und aus Asphaltsand von Derna in Ungarn untersucht. Beide geben deutlich die Liebermann'sche Cholesterinreaktion und zeigten nach genügender Aufhellung die beträchtliche Rechtsdrehung von $[\alpha]_D = + 0{,}9^0$ bezw. $+ 2{,}3^0$. *C. A. Neufeld.*

J. Lewkowitsch: Die synthetische Darstellung optisch-aktiven Petroleums aus Glyzeriden. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1907, **40**, 4161—4162.) — In Gemeinschaft mit Hans Pick hat der Verf. eine einfache Methode gefunden, Glyzeride mittels Zinkstaub glatt in ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen überzuführen, welches ganz das Verhalten von Rohpetroleum zeigte. Er hat dann versucht, aus optisch-aktiven Fetten auch optisch-aktives Petroleum darzustellen. Hierzu wurde das stark optisch-aktive Chaulmugraöl destilliert; das Destillationsprodukt bestand aus gasförmigen, bei gewöhnlicher Temperatur unkondensierbaren Gasen und einem „Rohpetroleum", welches im Vakuum bis auf einen geringen Rückstand fraktioniert werden konnte. Dieses „Rohpetroleum" war frei von Fettsäuren und Glyzeriden und hatte den charakteristischen Geruch der höheren Fraktionen der bekannten Petrole. Das Rohprodukt und das im Vakuum destillierte Produkt waren stark rechtsdrehend. wie das Chaulmugraöl selbst. Es ist somit erwiesen, daß optische-aktive Fette, deren Aktivität ausschließlich durch die Konfiguration der Fettsäuren bedingt ist, optisch-aktives „Petroleum" oder, vorsichtiger ausgedrückt, optisch-aktive Kohlenwasserstoffe liefern. Weitere Mitteilungen sollen später folgen. *C. A. Neufeld.*

G. Kraemer: Beitrag zur Frage der Erdölbildung. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 675—677.) — Die Thesen Engler's (Z. 1907, **13**, 727) über die Entstehung des Erdöls stimmen im ganzen mit den Resultaten der von Weger und dem Verf. zur Aufklärung dieser Frage unternommenen Untersuchungen überein. Der von Neuberg (Z. 1907, **14**, 599) geäußerte Gedanke, daß nicht nur die Fette, sondern auch die Proteine und Eiweißstoffe, sowie das sehr verbreitete Cholesterin als Material für die Erdölbildung in Betracht kommen, ist mit der vom Verf. vertretenen Ansicht wohl in Einklang zu bringen, daß in dem Algenschlamm der Moore die weitaus wichtigste Brutstätte für dieses Material zu erblicken sei. Der in den Mooren nachweisbare Stickstoffgehalt braucht keineswegs nur von tierischen Gebilden abzustammen und kann auch ebenso wie bei den Steinkohlen von Pflanzeneiweiß herrühren. Der Verf. verlegt die Brutstätte des Erdölrohstoffes in die tief ein-

geschnittenen Buchten glazialer Moore, in denen unter günstigen Bedingungen das Wachsen und Gedeihen wachsbildender Algen erfolgen konnte. Wurden Teile dieser weit ins Land sich erstreckenden Buchten abgeschnürt, sodaß Landseen entstehen konnten, so begann nach deren Ausfüllung mit Algenschlamm die Vertorfung, und nachdem diese einen tragfähigen Torfboden geschaffen hatte, auf ihm die Vegetation von Gewächsen höherer Ordnung. Wie durch deren immer wieder erneutes Einsinken in den Algenschlamm Steinkohlen und Braunkohlen gebildet wurden, ist früher vom Verf. näher erörtert und neuerdings von Potonié an der Hand zwingender Beweismittel ausführlich beschrieben worden. In den von steilen Ufern eingefaßten Buchten verblieb es bei der Algenwucherung, also der Vegetation von vorzugsweise Unterwassergewächsen, die von dem mit den Wassern zugeführten Gebirgsschlamm immer wieder eingesargt wurden, sodaß es zur Bildung einer tragenden Torfdecke nicht kommen konnte. So lieferte die jahrtausendelange Tätigkeit der niedrigsten Lebewesen des Pflanzenreichs den Rohstoff zum Erdöl, das Algenwachs, das alsdann wesentlich nur durch den bei dem weiteren Einsinken der Erdrinde entstehenden Druck und die dabei freiwerdende Wärme die Umbildung zu Erdöl erfuhr. Wachsbildende Algen hat es zu allen Zeiten gegeben, und so würde selbst heute noch Erdöl entstehen können, sobald die Bedingung der Überlagerung durch undurchlässigen Gebirgsschlamm gegeben ist. Über die Ursachen der verschiedenartigen Zusammensetzung der Erdöle stimmt der Verf. mit den Anschauungen Engler's überein. Er erhebt nur Einwände gegen dessen Thesen V und VII. *C. A. Neufeld.*

F. Krafft: Über fraktionierte Destillation der höheren Normalparaffine aus Braunkohle im Vakuum des Kathodenlichtes. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1907, **40**, 4779—4784.) — Der Verf. hat früher (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1896, **29**, 1323; 1899, **32**, 1629 usw.) gezeigt, daß die Grenze, bis zu welcher hinauf Gemische homologer Paraffine durch fraktionierte Destillation trennbar sind, bei konsequenter Anwendung des großen Vakuums ganz beträchtlich hinaufgeschoben wird. Diese Erfahrungen hat er gemeinsam mit O. Dalmbert verwertet zur Zerlegung eines sächsischen Hartparaffins aus Braunkohlen, das wohl eines der kompliziertesten Gemische ist, die bisher in zuverlässiger Weise nur durch fraktionierte Destillation in ihre Komponenten zerlegt worden sind. Die Vorlage des Fraktionierapparates (von C. Desaga) bestand aus einem sehr vollkommen zentrierten System von 5—8 geräumigen säbelförmigen Vorlagen, die genau um eine schräg geneigte Achse herum gelagert sind, in welcher sich auch der obere und untere Schliff befinden, die dieses System zu drehen gestatten. Zum Fraktionieren des Paraffins dienten Kolben von 300, 150 und 75 ccm. Die Steighöhe vom Boden des größeren Kolbens bis zum Abflußrohr der Destillate war 110 mm, in den kleineren nur 65 mm. In den langen Hals dieser Kolben wurden die Thermometer so an die eingeschliffenen mit Haken versehenen Stöpsel gehängt, daß ihre Quecksilbergefäße gerade in die Kugel eintauchen. Es wurden 450 g des bei etwa 80° völlig geschmolzenen Braunkohlenparaffins, welches nach dem Schmelzen das spezifische Gewicht 0,7807 hatte, in drei Teilen zu je 150 g in einem 300 ccm fassenden Rundkolben der systematischen Fraktionierung unterworfen. Zwischen der Vorlage und der kontinuierlich wirkenden Babo'schen Quecksilberpumpe befanden sich U-Röhren, die beständig durch festes Kohlendioxyd und Äther gekühlt wurden, wodurch ein völlig konstantes Vakuum gesichert wurde. Durch Destillation im Vakuum des Kathodenlichtes wurde das Paraffin zuerst in die fünf Fraktionen zerlegt: bis 170°, 170—200°, 200—230°, 230—260°, über 260°. Diese wurden durch weitere Fraktionierungen weiter zerlegt. Bei der 5. Fraktionierungsreihe lagen endlich in 18 Fraktionen insgesamt 193,5 g von Paraffinpräparaten vor, deren jedes einzelne den Eindruck eines sehr annähernd reinen chemischen Individuums machte. Auf diese Weise wurden alle 18 Kohlen-

wasserstoffe aus der Reihe C_nH_{2n+2} vom Nonadecan, $C_{19}H_{40}$, bis zum Hexatriakontan, $C_{36}H_{74}$, erhalten; sie finden sich mit ihren Siede- und Schmelzpunkten sowie den spezifischen Gewichten in einer Tabelle zusammengestellt. Mehrere davon sind zum ersten Male in einer Reinheit, die ihre Eigenschaften genauer zu konstatieren gestattet, isoliert worden. Für die 15 Kohlenwasserstoffe vom Heneikosan $C_{21}H_{24}$ bis zum Pentatriakontan $C_{35}H_{72}$ wurde das Molekulargewicht in siedendem Benzol bestimmt. Aus einem Teile des Rückstandes wurden dann ferner noch unter etwa 0 mm drei Fraktionen von je etwa 3 g herausfraktioniert, deren jede noch 2—3 Homologe enthalten dürfte; sie lagen zwischen 250—260°, 260—270° und 275—290°. Endlich war noch ein im Vakuum gegen 300° und darüber siedender Rückstand von etwa 10 g Hartparaffin vorhanden, der nach einer Krystallisation aus der zwanzigfachen Menge Isobutylalkohol bei 85—93° schmolz, wonach die Zahl der Kohlenwasserstoffatome in den höchsten Homologen des untersuchten Paraffins nicht weniger als 48—50 beträgt. In dem Vorlauf des Paraffins waren kleine Mengen von $C_{15}H_{32}$, $C_{16}H_{34}$, $C_{17}H_{36}$ und $C_{18}H_{38}$ vorhanden, mit Spuren von Olefinen. Das Paraffin enthielt also nicht weniger als etwa 35 Homologe C_nH_{2n+2}. *C. A. Neufeld.*

D. Holde und **R. Eickmann:** Über verharzte Produkte in Mineralölen. (Mittlg. a. d. Kgl. Materialprüfungsamt 1907, **25**, 124—135.) — Den in den helleren Destillaten der Maschinenöle vorhandenen Harzen hat man bisher keine Aufmerksamkeit geschenkt, weil diese Öle unter den gewöhnlichen Gebrauchsbedingungen zur Verharzung keinen Anlaß geben. Es schien aber von Interesse zu sein, diese Stoffe abzuscheiden, um die Verharzungsmöglichkeit auch heller Mineralöle kennen zu lernen. Versuche der Verff., diese harzigen Stoffe durch 70 %-igen Alkohol auszuziehen, gaben kein befriedigendes Resultat. Bequemer erwies sich die Abscheidung mit Tierkohle. Hierzu wird das ursprüngliche Öl unmittelbar mit der Kohle (100 g Öl auf 30—60 g feinpulverige Tierkohle) und, zum bequemen Eindringen des Lösungsmittels, mit mäßig feinkörnigem Kiessand innig gemischt und dann im Soxhlet-Apparat in einer Filtrierhülse nacheinander mit leichtem Benzin (bis 50° siedend), schwerem Benzin (Dichte 0,70), Äther, Benzol und Chloroform extrahiert. Die Eigenschaften aller so erhaltenen öligen und harzigen Auszüge wurden in bezug auf physikalische Eigenschaften, Jodzahl und Elementaranalyse in Tabellen zusammengestellt. Beim Vergleich beobachtet man mit der Aufeinanderfolge der Extraktionsmittel in der angegebenen Reihenfolge ein allmähliches Ansteigen des spezifischen Gewichtes der Auszüge bis über 1, Ansteigen der Zähigkeit bis zur zähfesten Beschaffenheit, Abfallen des Kohlenstoffgehaltes, sehr scharfes Abfallen des Wasserstoffgehaltes und allmähliche Zunahme der Jodzahl und der Färbung des Extrakts in dem Maße, wie ihre Löslichkeit in dem zuerst angewendeten Extraktionsmittel geringer wird. Hält man sich nun die Eigenschaften aller dieser Harze und der Asphaltharze aus den schwarzen Mineralölen vor Augen, so zeigt sich, daß man imstande ist, wohl fast alle in den Erdölen vorkommenden Harze und ihre verschiedensten physikalischen und chemischen Abstufungen unverändert durch neutrale Lösungs- und Fällungsmittel oder durch ein neutrales Aufsaugungsmittel, wie feinverteilte Tierkohle, nahezu quantitativ abzuscheiden. Anderseits kann man verfolgen, wie sich die Harze und die Asphalte in den Ölen (ähnlich wohl auch der Naturasphalt) allmählich durch Einschiebung von Sauerstoff oder Schwefel oder von beiden in das Ölmolekül und Abspaltung von Kohlenstoff und unter starker Wegoxydation von Wasserstoff bilden, daß aber auch Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff, welche nur Schwefel als drittes Element enthalten, in den harzigen Stoffen (nicht in den öligen Anteilen) der schweren Erdöle vorhanden sein können. Bei der höheren Jodzahl der harzigen Stoffe der Mineralöle kann man annehmen, daß in ihnen auch stark ungesättigte Reste vorhanden gewesen sind, die zum Teil, vielleicht in längeren geologischen

Perioden, durch Einwirkung von Schwefel in gesättigte geschwefelte Verbindungen umgewandelt worden, zum Teil aber noch ungesättigt geblieben sind. Die Harze besaßen kaum merkliche oder nur geringe, jedenfalls nicht höhere Drehungen als die Öle selbst; bei keinem traten die charakteristischen Harz- oder Cholesterinreaktionen von C. Liebermann und Tschugajeff ein. *C. A. Neufeld.*

M. Rakusin: Über die käuflichen Benzine. (Mit besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse Rußlands.) (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 3—6.) — Unter dem Namen „Benzine" versteht man in der Naphthaindustrie sämtliche Destillate des Erdöls, die bis zum Kerosin (Lampenpetroleum) übergehen und von denen rohe und raffinierte in Betracht kommen. In diese Gruppe sind einzureihen: 1. Die drei Hauptprodukte des Handels: Petroleumäther, Benzin und Ligroine (Benzinrückstände, auch Heizbenzin genannt), und 2. die unter den verschiedensten Namen bekannten Produkte, wie Rigolen, Gasolin, Putzöl u.s.w. Die Fabrikation der Benzine ist im allgemeinen sehr einfach und besteht in der Absonderung, dem Auffangen und dem darauf folgenden Raffinieren der Destillate; letzteres bezweckt nicht nur Bleichen und Entfärben, sondern auch die Beseitigung des oft sehr üblen, von organischen Schwefelverbindungen (Merkaptane, Thioäther, Thiophen u. s. w.) herrührenden Geruches. Der Verf. gibt nähere Angaben über die Art der Fabrikation und die Benzinausbeuten bei den verschiedenen Rohölen, sowie über die Verwendung und Eigenschaften der Benzine. Die von der Gesellschaft Gebr. Nobel vorgeschlagenen und allgemein angenommenen Normaleigenschaften des Benzins sind folgende: 1. Spezifisches Gewicht: Für leichtes Benzin nicht schwerer als 0,717 bei 15°, für schweres Benzin 0,725 bis 0,729 bei 15°. 2. Das Benzin muß neutral sein. 3. Auf Filtrierpapier ausgegossen, muß das Benzin rasch und ohne jeglichen Rückstand verdampfen und es darf keinen andauernd anhaltenden, unangenehmen Geruch hinterlassen. 4. Bei der fraktionierten Destillation (mit dem Dephlegmator nach Glinsky, Durchmesser = $^3/_8$", Länge = $12^3/_4$", Bedingungen der Destillation wie bei Kerosin) muß das Benzin nicht weniger als 90 % leichtes, bis 95° C siedendes Öl geben, und nicht mehr als 5 % über 100° siedende Fraktionen. Schweres Benzin darf nicht unter 40° zu sieden beginnen. 5. Die Rückstände von der Destillation über 100° dürfen, auf Filtrierpapier aufgegossen, nach einer Stunde keinen Fettfleck hinterlassen. — Als Methoden zur Bestimmung der Eigenschaften des Benzins gelten folgende: 1. Das spezifische Gewicht. Es wird mittels der Westphal'schen Wage oder eines geeichten Aräometers ermittelt, wobei zur Korrektur des spezifischen Gewichtes auf die Normaltemperatur von 15° bei Benzinen der Temperaturkoeffizient = 0,00080 für je 1° C benutzt wird (Ausdehnungskoeffizient). 2. Raffinierprobe des Benzins. In ein mit zugeschliffenem Tubus versehenes Probierglas werden 10 ccm Benzin eingegossen, und mit 5 ccm Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,53 im Laufe von drei Minuten aufgeschüttelt. Das Gemisch darf dabei nicht gelbbraun gefärbt werden. 3. Lackmusprobe des Benzins. Sie ist der des Kerosins ähnlich und besteht darin, daß 300 ccm des zu prüfenden Benzins in einem Kolben mit 10 ccm einer violetten Lackmuslösung versetzt werden. Das Gemisch wird 3 Minuten geschüttelt; die abgestandene Lackmuslösung darf keine rote Färbung angenommen haben. — Bei der Aufbewahrung des Benzins ist Sorge zu tragen, 1. für möglichst geringe Benzinverluste durch Lecken der Behälter, durch Ausdünstungen u.s.w. und 2. für Explosionssicherheit. Der Verf. beschreibt einige für die Aufbewahrung und den Transport des Benzins bewährte Einrichtungen. *C. A. Neufeld.*

Th. Fischer: Der Erstarrungsgrad von Paraffin. (Zeitschr. angew. Chem. 1906, **19**, 1323—1326.) — Der Wert eines Paraffins wird hauptsächlich nach der Höhe seines Erstarrungsgrades bestimmt. Der Verein für Mineralölindustrie zu Halle a. d. S. hat als Norm das sogenannte Hallesche Untersuchungsverfahren auf-

gestellt. Die anfängliche Fassung der Vorschrift wurde in neuerer Zeit abgeändert und hat folgende Fassung erhalten: „Ein Celsius-Thermometer hängt man so in ein mit Wasser bis an den Rand gefülltes Becherglas, daß die Quecksilberkugel des Thermometers sich ganz im Wasser befindet. Man erwärmt das Wasser ungefähr 5—6° über den Härtegrad des zu untersuchenden Paraffins und legt ein Stückchen aus der Mitte des betreffenden Stückes Paraffin von etwa 7 mm Größe, (welches aber nicht mit den Fingern berührt werden darf) auf das Wasser. Man läßt darauf das Wasser langsam abkühlen, und liest sofort, sobald sich ein Häutchen auf dem kleinen Paraffinkuchen bildet, den betreffenden Erstarrungsgrad am Thermometer ab, und ist so der Härtegrad nach den Usancen des Vereines für Mineralölindustrie Halle a. d. S. festgesetzt.“ Die bisher mitgeteilten Ergebnisse bei Anwendung der Halleschen Methode lassen zur Genüge erkennen, daß auch dieses Verfahren seine Mängel besitzt, daß der Erstarrungspunkt ein und desselben Paraffins an verschiedenen Untersuchungsorten bestimmt in den meisten Fällen recht verschieden ausfällt. Verf. gibt nun folgendes angeblich bessere Ergebnisse liefernde Verfahren an: Man schmilzt auf dem Wasserbade in einer Porzellanschale etwa 120 g des zu untersuchenden Paraffins und gießt die Flüssigkeit, nachdem die mechanischen Verunreinigungen sich am Boden der Schale angesetzt haben, in einen etwa 125 ccm fassenden Rundkolben, so, daß derselbe bis nahe an den Hals gefüllt ist. Mit Hilfe eines durchbohrten Stopfens wird dann ein in $^1/_5$° eingeteiltes Normalthermometer so auf dem Kölbchen befestigt, daß das Quecksilbergefäß sich in der Mitte des völlig flüssigen Paraffins befindet. Das Kölbchen wird darauf in einen aus trockenen etwa 1,5 cm starken Brettchen hergestellten Kasten gebracht und dieser mit dem in der Mitte durchlochten Deckel umschlossen. Nach einigen Sekunden liest man den Stand des Thermometers ab und setzt zu gleicher Zeit die Sekundenuhr in Tätigkeit. Je nach der größeren und geringeren Entfernung der abgelesenen Temperatur vom Erstarrungsgrade des im Kölbchen befindlichen Paraffins, fällt der Quecksilberfaden im Thermometer mehr oder weniger schnell und hiernach richtet sich die periodisch zu wiederholende Ablesung der Temperatur und der dieser entsprechenden Zeit an der Uhr. Die Zeiten zwischen gleichen Temperaturintervallen nehmen kurz vor dem Erstarrungsgrade des Paraffins zu, bis schließlich das Thermometer mehrere Minuten lang dieselbe Temperatur angibt. Diese mindestens 10 Minuten lang gleichbleibende Temperatur ist als Erstarrungsgrad des betreffenden Paraffins anzusehen. *A. Hasterlik.*

J. Marcusson und **H. Schlüter**: Bestimmung von Paraffin in Ozokerit und Ceresin. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 348—349.) — Bekanntlich wird das im Handel befindliche Ceresin ebenso wie das zu seiner Herstellung dienende Rohmaterial, Ozokerit oder Erdwachs, mit Paraffin gefälscht. Das vom Verf. ausgearbeitete Verfahren zum Nachweis des Paraffins in Ceresin gründet sich auf das verschiedene Verhalten der beiden Stoffe gegen Lösungsmittel; es beruht auf folgenden festgestellten Tatsachen: 1. In einer Lösung von Ceresin in Schwefelkohlenstoff werden durch ein Gemisch von Alkohol und Äther unter bestimmten Bedingungen 55—66% Kohlenwasserstoffe gefällt, während Paraffine aller Art unter gleichen Versuchsbedingungen vollständig in Lösung bleiben. 2. Aus Lösungen von Ceresin-Paraffin-Gemischen werden unter gleichen Bedingungen ebenfalls Ceresinkohlenwasserstoffe gefällt, aber umso weniger, je mehr Paraffin die Mischung enthält: es hat sich gezeigt, daß bei wechselndem Paraffingehalt die Fällungen gesetzmäßig abnehmen, derart, daß stets etwa 60% des in der Mischung enthaltenen Ceresins gefällt werden. — Das Verfahren wird folgendermaßen ausgeführt: 3 g der zu untersuchenden, von etwaigen Beschwerungsmitteln, Harz, verseifbaren Stoffen u.s.w. befreiten Ceresinprobe werden in 30 ccm Schwefelkohlenstoff am Rückflußkühler unter ganz schwachem Erwärmen gelöst. Die Lösung wird in einem Wasserbade auf 25°C abgekühlt (je mehr Ceresin die Probe

enthält, desto mehr trübt sich hierbei die Lösung) und mit 300 ccm Alkohol-Äther 1 : 1 (Alkohol 96 Vol.-%) von 25° C versetzt. Der Niederschlag wird mittels eines Büchner-Trichters von ungefähr 11 cm Durchmesser schnell abgesaugt, mit 26 ccm Alkohol-Äther von 25° gewaschen, mit warmem Benzol in ein gewogenes Schälchen gespült und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels gewogen. Der Paraffingehalt wird auf folgende Weise aus der Menge a des Niederschlages berechnet: Da im Mittel 60 % Niederschlag 100 % Ceresin entsprechen, so entfallen auf a % Niederschlag $\frac{100a}{60}$ % Ceresin. Folglich ist, wenn p den Paraffingehalt in Prozenten bedeutet, $p = 100 - \frac{100a}{60} = \frac{5}{3}(60 - a)$. Mit diesem Verfahren hat der Verf. eine größere Anzahl von reinen Ceresinen und von Gemischen bekannter und unbekannter Zusammensetzung geprüft. Nach den hierbei gewonnenen Unterlagen ist ein Ceresin als verfälscht anzusehen, wenn die Fällung mit Alkohol-Äther bei 25° weniger als 50 % beträgt. Beträgt sie 55 % und mehr, so ist das Ceresin als rein anzusprechen. Liegt der Wert zwischen 50 und 55 %, so ist zunächst noch die Prüfung der in der Mutterlauge enthaltenen Anteile erforderlich. Ein abschließendes Urteil über die Fehlergrenzen des Verfahrens wird sich erst nach weiteren Versuchen fällen lassen.

C. A. Neufeld.

Richard Kissling: Konstanten in der Mineralschmieröl-Analyse. II. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 328.) — Im Anschluß an seine Mitteilung über die Bestimmung der Verharzungszahl von Mineralschmierölen (**Z.** 1907, **14**, 600) beschreibt der Verf. ein Verfahren zur Ermittelung des Gehaltes an teer-, harz- oder pechartigen schwefelreichen Stoffen in Mineralschmierölen. Hierzu erwärmt man 50 g des Mineralschmieröles in einer mit Steigrohr versehenen Flasche mit 50 ccm einer alkoholischen Natronlösung (50 g Alkohol von 99 % und 50 g wässerige Natronlauge enthaltend 7,5 % NaOH) auf 80°, setzt dann einen Stopfen auf und schüttelt während 5 Minuten andauernd und kräftig, dann führt man die Mischung möglichst vollständig — zur Erhöhung der Genauigkeit mag man die Flasche mit 10 ccm der alkoholischen Natronlösung auswaschen — in einen cylindrischen Scheidetrichter über, läßt das Gemisch sich in der Wärme scheiden und filtriert dann einen möglichst großen Anteil der nunmehr die teerartigen Bestandteile des Mineralschmieröls aufgelöst enthaltenden Natronlösung ab. Die so gewonnene klare oder höchstens ganz schwach opalisierende Natronlösung wird im Scheidetrichter mit 50 ccm Petroläther während 5 Minuten andauernd geschüttelt; nach erfolgter Scheidung läßt man die Natronlösung ab, führt dann den Petroläther in einen Kolben über und ermittelt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und dem Trocknen des Kolbens und Kolbeninhaltes das Gewicht des Rückstandes. Die von den in Petroläther löslichen Anteilen befreite alkoholische Natronlösung wird nun mit Salzsäure angesäuert und dann durch Ausschüttelung mit Benzol ihres Gehaltes an teerartigen Stoffen (Erdölsäuren, Naphthensäuren, Sulfosäuren oder wie man diese verunreinigten Stoffe sonst nennen will) beraubt. Nach Ermittelung des Gewichtes dieser in Benzol löslichen Anteile ist der Versuch beendet. In einer Tabelle teilt der Verf. die Versuchsergebnisse mit dieser Methode mit. Darnach kann man die untersuchten Mineralschmieröle in 2 Gruppen teilen. Die erste Gruppe (Verharzungszahl unterhalb 0,5, „Teerzahl" unterhalb 0,3) umfaßt ein unraffiniertes Dampfcylinderöl, ein auf physikalischem Wege raffiniertes Dampfcylinderöl und die durch Destillation und chemische Raffination gewonnenen Lagerschmieröle. In der zweiten Gruppe (Verharzungszahl über 1, Teerzahl 0,35 bis 1,45) befinden sich Lagerschmieröle, die nach neueren, für dunkle, schwer zu verarbeitende Erdöle geschaffenen Verfahren hergestellt sind; diese Öle enthalten anscheinend verhältnismäßig große Mengen leicht oxydabler Kohlenwasserstoffe und stehen daher den Gliedern der ersten Gruppe an

Güte nach, sofern die Unveränderlichkeit eines Schmieröles auch einen Maßstab für seinen Gebrauchswert bildet. Welche Bedeutung die Ermittlung dieser beiden Konstanten, Verharzungszahl und Teerzahl, für die Prüfung des Gebrauchswertes von Mineralschmierölen besitzt, muß noch durch weitere Versuche entschieden werden.

C. A. Neufeld.

K. Stolzenberg: Technische Prüfung der Schmieröle. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1907, **14**, 239—242 u. 274—277.) — Die chemischen und physikalischen Zahlenwerte eines Öles lassen zwar im allgemeinen einen Schluß auf die Verwendbarkeit eines Öles als Schmiermittel zu, aber ihr Wert ist gegenüber der mechanischen Prüfung d. i. der direkten Feststellung des Schmierwertes an der geschmierten Maschine ein nur untergeordneter. Die Frage, welche Faktoren es sind, die ein Öl von bester Schmierwirkung bedingen, ist noch nicht beantwortet. Die Untersuchungen der Mineralöle sind noch nicht abgeschlossen; es bestehen keine Regeln oder Rezepte, welche darüber Angaben machen, in welcher Weise die Konstitution der Mineralöle den Schmierwert beeinflußt, oder welche chemische Zusammensetzung oder physikalischen Eigenschaften ein Öl zur Erfüllung der besten Schmierwirkung in sich schließen muß. Man arbeitet in den Raffinerieen einzig und allein nach Erfahrungssätzen und sowohl die Fabrikation als auch die Verwendung der Mineralöle gründet sich auf Empirie. Verf. verbreitet sich über die mechanische Schmierprüfung an dem betreffenden Objekt selbst, sowie über die Art wie diese Prüfung am einwandfreiesten vorgenommen werden soll. *A. Hasterlik.*

Leo Ubbelohde: Einwirkung des Kranzbrenners des Engler'schen Schmierölviskosimeters. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 28 u. 74.) — Von verschiedenen Autoren ist die Befürchtung ausgesprochen worden, daß durch den Kranzbrenner, mit welchem das Erhitzungsbad des Engler'schen Schmierölviskosimeters erwärmt wird, das Ausflußröhrchen des Viskosimeters und dadurch das ausfließende Öl überhitzt würde, und daß infolgedessen die Ausflußzeiten des Öles zu niedrig ausfielen. Der Verf. hat durch seine näher beschriebenen Versuche festgestellt, daß eine Überhitzung des Röhrchens durch den Kranzbrenner nur bei ungenügendem Rühren des Bades zu befürchten ist. Bei allen an Stelle des Kranzbrenners vorgeschlagenen, meist sehr umständlichen Vorrichtungen tritt die heiße Flüssigkeit an einer einzelnen Stelle ein, es wird deshalb überhaupt bei Versuchen bei 100° kaum möglich sein, durch Rühren eine genügende Durchmischung zu erzielen. *C. A. Neufeld.*

Leo Ubbelohde: Einige Neuerungen am Engler'schen Schmierölviskosimeter und Tabellen für das Viskosimeter. (Chem.-Ztg, 1907, **31**, 38—39.) — 1. Einige Neuerungen am Engler'schen Viskosimeter. Ein Übelstand bei dem sonst durch seine Einfachheit ausgezeichneten Engler'schen Viskosimeter liegt in der Schwierigkeit der Wärmeregulierung, welche zu wesentlichen Fehlern der Bestimmungen führen kann. Da bei dem Apparat das Ausflußröhrchen ganz in dem höher als das Versuchsöl erwärmten Ölbade liegt, so wird beim Durchfließen das zu prüfende Öl höher erwärmt als der Versuchswärme entspricht. Die hierdurch hervorgerufenen Fehler betragen je nach der Zähigkeit des Öles und je nach der Höhe der Erwärmung 3—6 %, wie Versuche des Verf's. zeigten. Dieser Übelstand läßt sich beheben durch eine die Hauptabmessungen und die Eichvorschriften des Apparates nicht berührende Änderung der äußeren Form des Viskosimeters, bei welcher die Wärmeausstrahlung auf einen kleineren Wert herabgedrückt wird. Die Wärmeausstrahlung an den oberen Teilen der Seitenwände wird in dem abgeänderten Apparate dadurch verhindert, daß das Ölbad bis zu der Höhe des Deckels reicht. Der letztere selbst ist doppelwandig und mit schlecht leitender Asbestwolle gefüllt. Bei diesem Apparat ist es leicht, die Wärme des Ölbades und des zu prüfenden Öles gleich hoch zu halten. Außerdem gibt der Verf. noch einige

Verbesserungen des Rührers und anderer Einrichtungen an, wodurch eine schnellere und bequemere Handhabung des Apparates erzielt wird. Weiter hat der Verf. Tabellen zum Engler'schen Viskosimeter ausgearbeitet; sie dienen dazu, beim Gebrauch des Viskosimeters alle Rechnungen zu vermeiden und die Versuchsdauer in bequemer Weise bis auf den fünften Teil der Zeit abzukürzen, ohne daß dadurch die Bestimmung weniger genau wird. Den Tabellen ist eine Gebrauchsanweisung beigegeben; sie sind zu beziehen von Sommer und Runge, Berlin, Wilhelmstr. 122. — Bestimmung der spezifischen Zähigkeit mit dem Engler'schen Viskosimeter. Bei Gelegenheit eingehender Untersuchungen über die Schmiervorgänge und Schmiermittel-Prüfungen hat der Verf. bis zu 700 % betragende Abweichungen der Engler'schen Grade von den spezifischen Zähigkeiten festgestellt, gleichzeitig aber auch ein Mittel gefunden, um mit Hilfe des Engler'schen Viskosimeters die spezifische Zähigkeit von Ölen genau zu bestimmen, und zwar mittels folgender Überführungsformel, deren Richtigkeit durch direkte Versuche bestätigt wurde:

$$\mathfrak{Z}_0 = s\left(4{,}072\,E - \frac{3{,}513}{E}\right)$$

$\mathfrak{Z}_0$ = spezifische Zähigkeit (bezogen auf Wasser von $0^0 = 1$), s = spezifisches Gewicht des Öles bei der Versuchswärme, E = Engler-Grade = relative Auslaufszeit aus dem Engler-Viskosimeter, bezogen auf die Auslaufszeit des Wassers von $20^0 = 1$. Die Klammer $\left(4{,}072\,E - \frac{3{,}513}{E}\right)$ wird der Zähigkeitsfaktor genannt und mit Z_0 bezeichnet. Offenbar ist $\mathfrak{Z}_0 = Z_0$, wenn $s = 1$ ist. Da die jedesmalige Überführungsformel jedoch für die Praxis zu umständlich ist, sind in der oben erwähnten Tabelle des Verf's. die Zähigkeitsfaktoren für alle Auslaufszeiten Z_0 ausgerechnet. Der aus der Tabelle direkt zu entnehmende Wert von Z_0, multipliziert mit dem spezifischen Gewicht des Öles bei der Versuchstemperatur, ergibt sodann $\mathfrak{Z}_0$. Da die Werte von Z_0 und $\mathfrak{Z}_0$ sich nahekommen, so dürfte es wohl genügen, ein für allemal den Zähigkeitsfaktor Z_0 anzugeben und das spezifische Gewicht unberücksichtigt zu lassen. Der Verf. macht noch auf die internationale Bedeutung des Zähigkeitsfaktors aufmerksam.

C. A. Neufeld.

Prüfungsbestimmungen für Zähigkeitsmesser nach Engler. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 447—448.) — Die gemäß einer Vereinbarung zwischen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg, dem Königlich Preußischen Materialprüfungsamt in Groß-Lichterfelde-West und der Großherzoglich Badischen Prüfungs- und Versuchsanstalt in Karlsruhe geltenden Bestimmungen für die Prüfung von Engler'schen Zähigkeitsmessern finden sich hier im Wortlaut wiedergegeben. Die Prüfung erstreckt sich auf die Abmessungen und auf die Bestimmung der Ausflußzeit mit Wasser (Wasserwert). Die Einzelheiten der Bestimmungen, denen auch diejenigen für die Prüfungsbescheinigung und Gebühren beigegeben sind, müssen im Original nachgesehen werden. *C. A. Neufeld.*

E. Graefe: Über die Valenta'sche Reaktion. (Chem. Rev. Fett- und Harz-Ind. 1907, **14**, 112—115.) — Valenta hat in einer Mitteilung über die Verwendung von Dimethylsulfat zum Nachweise und zur Bestimmung der Teeröle in Gemischen mit Harzöl und Mineralölen dargetan, daß das Dimethylsulfat die Eigenschaft besitzt, Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, wie sie im Steinkohlenteer vorkommen, bei gewöhnlicher Temperatur leicht aufzulösen oder sich mit ihnen und daher auch mit Steinkohlenteerölen in jedem Verhältnis mischen zu lassen. Dagegen löst es die Kohlenwasserstoffe mit offener C-Kette, welche im Rohpetroleum vorkommen, nicht, weshalb es auch die Petroleumdestillate, wie Petroläther, Benzin, Putzöl, Petroleum, leichte und schwere Mineralöle in der Kälte nicht löst. Verf. hat die Angaben Valenta's nach-

geprüft und gefunden: 1. Bei Gemischen von leichtsiedenden Kohlenwasserstoffen kann man nicht ohne weiteres aus der Dimethylsulfatprobe auf die Zusammensetzung des Gemisches schließen, da einmal die aliphatischen Kohlenwasserstoffe nicht unlöslich in Dimethylsulfat sind und anderseits auch die im Dimethylsulfat gelösten, aromatischen Kohlenwasserstoffe eine Lösungsfähigkeit für die aliphatischen zu besitzen scheinen. Das geht aus den, mit dem Benzolkohlenwasserstoffgehalt steigenden Differenzen zwischen dem wirklichen und dem gefundenen Gehalt an aliphatischen Kohlenwasserstoffen sowie aus der Tatsache hervor, daß schon mit 70 % Benzolkohlenwasserstoffgehalt das Gemisch vollständig löslich wird. Die anscheinend ziemlich regelmäßig verlaufende Steigerung der Differenzen wird aber auch hier, soweit das Gemisch nicht völlig löslich ist, eine Anwendung der Valenta'schen Probe gestatten, wenn man den bekannten Fehler berücksichtigt. 2. Bei Gemischen von Destillaten mit mittlerem Siedepunkt ergibt die Valenta'sche Probe gute Resultate, die nur bei hohem Gehalt des Gemisches an aromatischen Kohlenwasserstoffen etwas beeinflußt werden. 3. Bei Mischungen von hochsiedenden Steinkohlenteerölen mit Petrolölen sind die Resultate fast die theoretischen. Das ist besonders wichtig, weil solche Gemische in der Praxis wohl am häufigsten vorkommen dürften. 4. Gemenge von hochsiedenden Steinkohlen- und Braunkohlenteerölen lassen sich sehr gut mit Dimethylsulfat trennen, wenn man den konstanten Fehler von etwa 10 % berücksichtigt. Bei der Wiedergewinnung des im Dimethylsulfat gelösten Teiles des Öles muß man statt wässeriger Lauge alkoholische verwenden. Bei ersterer stößt der Kolbeninhalt, während bei letzterer die Reaktion schon in der Kälte beginnt, das Gemisch erhitzt sich von selbst und man hat schließlich nur nötig, es durch kurze Erwärmung, wenn nötig unter Zufügung von weiterem Alkali, zu Ende zu führen. Man verdünnt dann mit Wasser, um das etwa noch gelöste Öl vollständig abzuscheiden, schüttelt mit Äther aus und dampft den Äther ab. *A. Hasterlik.*

Rich. Kissling: Die Erdöl-Industrie im Jahre 1906. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 604—606 u. 616—618.)

L. Singer: Über Neuerungen auf dem Gebiete der Mineralölanalyse und Petroleum-Industrie im Jahre 1906. (Österr. Chem.-Ztg. 1907, **10**, 222—228.)

M. A. Rakusin: Die Erdölindustrie und die exakte Erdölforschung. (Petroleum 1906, **1**, 504; Chem.-Ztg. 1906, **30**, Rep. 182—183.)

M. Wielezynski: Destillationsversuche mit Boryslawer Masut. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 499.)

K. Charitschkow: Versuche, Benzin und Kerosin von guter Qualität ohne Reinigung mit chemischen Reagenzien zu erhalten. (Westnik shirow. promysl. 1906, **7**, 61; Chem.-Ztg. 1906, **30**, Rep. 205.)

A. H. Gill: Vergleich von Apparaten zur Bestimmung der Selbstentzündlichkeit von Ölen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1907, **26**, 185—186.)

J. A. Bownocker: Vorkommen und Ausbeutung des Petroleums und natürlichen Gases in Ohio. (Geol. Surv. Ohio 1906, No. 1; Jahrb. f. Mineral. 1906, II, 386—390; Chem. Zentrbl. 1907, I, 660.)

Patente.

Dr. D. Holde in Gr.-Lichterfelde-W.: Verfahren zur Herstellung von in Benzin löslichen Schmierölen. D.R.P. 185690 vom 17. Oktober 1903. (Patentbl. 1907, **28**, 2249.) — Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von in Benzin löslichen Schmierölen aus asphaltreichen flüssigen und zähen Rückständen der Mineralöldestillation. Dieses Verfahren besteht darin, daß man den Rückstand durch vorherige, unter Vermeidung von Zersetzung durchzuführende Destillation vom größten Teil des Schmieröls befreit und den Rückstand so einerseits in Schmieröldestillat und andererseits in sehr asphaltreiche, goudronartig zähe oder feste Destillationsrückstände (vom spez. Gew. über 0,97) überführt, und daß man die letzteren Rückstände mit Benzin oder anderen Petroleumdestillaten vom spez. Gew. unter 0,70 behandelt, worauf aus der erhaltenen Benzinlösung, nach ihrer Abtrennung von dem ungelösten Teile, das Lösungsmittel abdestilliert und der nun verbleibende Rückstand in dem hellen asphaltfreien Schmieröldestillat gelöst wird. *A. Oelker.*

Freie Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker.

Als **Mitglied** wurde bis zum 22. Juli angemeldet:

Dr. Paul Lawaczeck, Nahrungsmittelchemiker in Limburg a. Lahn, durch Professor Dr. Medicus-Würzburg.

Der Geschäftsführer:
C. Mai.

Versammlungen, Tagesneuigkeiten etc.

80. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Cöln am Rhein. Die Geschäftsführer Prof. Dr. Tilmann-Cöln und Chemiker Th. Kyll-Cöln laden zu der vom 20. bis 26. September d. J. in Cöln stattfindenden Versammlung ein. Die allgemeinen Sitzungen finden am Montag, den 21. und Freitag, den 25. September statt, die Abteilungssitzungen am Dienstag, den 22. und Mittwoch, den 23. September. Einführende der Abteilung 5 a „Angewandte Chemie und Nahrungsmitteluntersuchung" sind Chemiker Th. Kyll und Direktor Dr. Große-Bohle; Schriftführer ist Chemiker Dr. Herzberg. Für die Abteilung sind unter anderen folgende Vorträge angemeldet: Klöpfer-Hagen: Natürliche und künstliche Einflüsse auf Menge und Güte der Milch und die polizeiliche Milchkontrolle; R. Wimmer-Bremen: Koffeinfreier Kaffee, ein neues Genußmittel; Zellner-Wilmersdorf bei Berlin: Kaffeesurrogate; Bein: Die chemischen Vorgänge beim Waschen; B. C. Niederstadt-Hamburg: Jamaica-Bananen.

Sonderausstellung des Kgl. Bayerischen Arbeiter-Museums zu München über Ernährungswesen. Die Museumsleitung veranstaltet in den Monaten September und Oktober d. J. eine Sonderausstellung über Ernährungswesen. Die Veranstaltung soll keine Nahrungsmittel-Ausstellung sein, sondern, den schwierigen Verhältnissen in der Ernährung der breiten Schichten des Volkes innerhalb der Aufgaben des Museums Rechnung tragend, über die Bedeutung der Nahrungsstoffe, über wirtschaftliche uud soziale Ernährungsfragen, über Gebrauchsgegenstände u. s. w. unterrichtend und aufklärend wirken. Die Sonderausstellung über Ernährungswesen gliedert sich in folgende Gruppen: A. Die Bedeutung der Nahrungsstoffe: 1. Tabellen und Gläser mit farbigem Inhalte zur Darstellung und Vergleichung des prozentualen Nährwertes der wichtigsten Nahrungsmittel. 2. Tabellen zur Vergleichung des Nährwertes gegenüber der um einen und denselben Preis zu erhaltenden Menge verschiedener Nahrungsmittel. 3. Tabellen über die Ausnützung der Nahrungsmittel im menschlichen Körper. 4. Nahrungsmitteluntersuchung und Nahrungsmittelfälschung. — B. Wirtschaftliche und soziale Ernährungsfragen: 1. Lebensmittelpreise in den letzten 10 Jahren. 2. Volksspeisehallen, Suppenküchen, Milchküchen und -abgabestellen u. s. w. 3. Die wichtigsten Präparate und Surrogate. — C. Gebrauchsgegenstände: 1. Wärmeöfen und Wärmeapparate für Kantinen, Fabrikspeisesäle, Essenträger, Kochapparate, Kochkisten, Sparherde. 2. Minderwertiges Emailgeschirr, bleihaltige Glasuren, Gesundheitskochgeschirre. — D. Literatur und Sonstiges. — Die Aussteller haben lediglich die Transport- und etwaige besondere Aufstellungskosten zu tragen. Platzmiete wird nicht erhoben. Jede schriftliche oder mündliche Auskunft erteilt der geschäftsführende Beamte Karsch des Arbeitermuseums, Bureau Pfarrstraße 3 München.

Erfurt. Das städtische Nahrungsmittel-Untersuchungsamt in Erfurt ist durch Ministerialerlaß vom 8. Mai vom 1. Mai 1908 ab für den Umfang des Regierungsbezirkes Erfurt als öffentliche Anstalt im Sinne des § 17 des Gesetzes vom 14. Mai 1879 widerruflich anerkannt worden.

Mülheim am Rhein. Das bisher im Besitze des Nahrungsmittelchemikers Dr. Wirtz bestehende Untersuchungsamt ist durch Beschluß der Stadtverordneten vom 3. Juli d. J. von der Stadt übernommen und die fernere Leitung dem bisherigen Inhaber übertragen worden. Nach einer Mitteilung des Regierungspräsidenten sollen die Gemeinden des Landkreises Mülheim am Rhein, der Kreise Wipperfürth, Gummersbach, Waldbröl und Euskirchen, die Stadt Kalk und die Gemeinde Vingst dem neuen Nahrungsmittel-Untersuchungsamt zugeteilt werden.

Schluß der Redaktion am 30. Juli 1908.

Für die Redaktion verantwortlich: Professor Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck der Kgl. Univ.-Druckerei von H. Stürtz in Würzburg.

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 4. 15. August 1908. 16. Band.

Nachweis und Bestimmung von Borsäure, Salicylsäure und Benzoesäure in Nahrungs- und Genußmitteln.

Von

Assistent Dr. **Wilhelm v. Genersich.**

Mitteilung aus dem Hygienischen Institut der Universität Budapest.
(Direktor: Prof. L. v. Liebermann.)

Die Untersuchung auf Konservierungsmittel ist eine so häufige Aufgabe der Nahrungsmittelkontrolle, daß es schon aus praktischen Gründen notwendig erscheint, aus der großen Menge der empfohlenen Verfahren eine Auswahl zu treffen.

Aus diesem Grunde hat Herr Professor Leo von Liebermann, einer durch Herrn Professor L. Lindet in Paris vermittelten Aufforderung der Internationalen Analysenkommission entsprechend, eingewilligt, drei wichtige Konservierungsmittel, nämlich die Borsäure, Salicylsäure und Benzoesäure vom oben erwähnten Gesichtspunkte bearbeiten zu lassen und mich mit der Ausführung dieser Arbeit betraut. Ihre Fertigstellung hat sich aus äußeren Gründen so verzögert, daß sie in dem mittlerweile fertiggedruckten Berichte nicht mehr erscheinen konnte.

Bezüglich des Planes meiner Arbeit will ich kurz bemerken, daß ich nur diejenigen Verfahren — und zwar auf Grund eigener Versuche — eingehender besprochen habe, welche mir für die Praxis zufolge ihrer Einfachheit am brauchbarsten erschienen.

Bevor ich auf diese Versuche eingehe, scheint es mir angezeigt dasjenige nicht unerwähnt zu lassen, was nach J. König's Angaben[1]) über das natürliche Vorkommen der genannten drei Verbindungen bisher ermittelt wurde; ist es doch selbstverständlich, daß man gegebenenfalls damit bei den Untersuchungen zum Zwecke der Nahrungsmittelkontrolle rechnen muß.

Borsäure. Für den Borsäuregehalt der Asche frischen Obstes hat Hotter[2]) folgende Werte erhalten: Bei Äpfeln 0,18—0,58 %, bei Birnen 0,17—0,53 %, bei Mispeln 0,29 %, bei Feigen aus Smyrna 0,06 %. Nach Untersuchungen von K. Windisch[3]) kann der Borsäuregehalt in Zwetschgensaft auf 0,27 %, in Kirschensaft auf 0,34 % der Asche angesetzt werden. A. Hebebrand[4]) gibt auf Grund seiner Untersuchungen für 100 ccm Fruchtsaft nachstehenden Gehalt an Borsäure an: bei Kirschen 0,4 mg, bei Stachelbeeren 1 mg, bei Orangen 4 mg, bei

[1]) J. König, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel. IV. Aufl.

[2]) Zeitschr. f Nahrungsmitteluntersuchung, Hygiene u. Warenkunde 1895, 8, 4.

[3]) Arbeit. Kaiserl. Gesundh.-Amt 1898, 14, 394.

[4]) Diese Zeitschrift 1902, 5, 1048.

Citronen 0,6 mg. E. O. v. Lippmann[1]) wies nach, daß die Borsäure zu den normalen Bestandteilen der Orange gehört. Es muß ferner noch bemerkt werden, daß Borsäure auch im Kochsalz öfters nachgewiesen wurde, sodaß Borsäure also auch mit solchem Kochsalz in Fleischwaren gelangen kann. Durch K. Fischer[2]) wurde endlich der Beweis erbracht „daß eine ganze Reihe der zum Einwickeln von Margarine Verwendung findenden Pergamentpapiere mehr oder weniger Borsäure enthalten".

Salicylsäure pflegt in nachstehenden Obstgattungen vorzukommen: Im Saft der Erdbeeren sind nach P. Süss[3]) in 1 Liter 2—3 mg und nach K. Windisch[3]) 2,8 mg enthalten. L. Portes und Demoulières[4]) haben in 1 kg Erdbeeren etwa 1 mg Salicylsäure gefunden. Im Saft der Himbeeren fand K. Windsch 1,1 mg im Liter und Hefelmann 1 mg im kg. Auch in Weintrauben ist von K. Windisch[5]) Salicylsäure nachgewiesen.

Benzoesäure. Die Benzoesäure findet sich in Preißelbeersaft, wie dies Mach und Portele nachgewiesen haben, in verhältnismäßig großer Menge (75 mg in 100 ccm), überdies auch in der Vanille[5]).

Wenngleich diese geringen Mengen für die quantitative Bestimmung der genannten Konservierungsmittel nur von untergeordneter Bedeutung sind, müssen sie dennoch bei der qualitativen Prüfung unbedingt in Rücksicht gezogen werden.

I. Borsäure.

A. Qualitativer Nachweis der Borsäure.

Die Eigenschaften der Borsäure, welche deren Nachweis ermöglichen, sind schon seit langer Zeit bekannt, hingegen wurden die Reaktionsbedingungen erst durch neuere Untersuchungen genauer festgestellt. Das Studium dieser Bedingungen führte zu vervollkommneten Verfahren, welche den Nachweis selbst sehr geringer Mengen von Borsäure mit entsprechender Leichtigkeit möglich machten, ohne daß durch Verwechselung mit den Reaktionen anderer Substanzen irrige Folgerungen zu befürchten wären.

Die Borsäure verflüchtigt sich bekanntlich leicht, sodaß sie mittels Flammenreaktion schon bei einer niedrigeren Temperatur nachweisbar ist als andere lichtfärbende Substanzen. Zu dieser Reaktion wird zumeist ihre alkoholische Lösung verwendet, aus der die Borsäure mittels Schwefelsäure freigemacht wird. Indem man den angezündeten Alkohol mit einem Glasstabe mit konzentrierter Schwefelsäure verrührt, erkennt man die Borsäure bekanntlich leicht an der grünen Flamme der entnommenen brennenden Tropfen.

Eine empfindlichere Flammenreaktion als das beschriebene Verfahren, jedoch nur von sehr kurzer Dauer, ist die Methode von Duparc[6]); hier wird die Borsäure mit Hilfe von Monokaliumsulfat und Calciumfluorid in flüchtiges Borfluorid verwandelt. Kupfer- und Bariumsalze geben ähnliche Flammenfärbungen; die früher besprochene Reaktion können auch Chloride stören.

Th. Rosenbladt[7]), Spindler, Mezger[8]) und andere haben die Flammenreaktion der Methylalkohol-Lösung zur sicheren Erkennung der Borsäure in der Weise verwendet, daß

[1]) Chem.-Ztg. 1902, 26, 465; diese Zeitschrift 1903, 6, 428.
[2]) Diese Zeitschrift 1904, 8, 417.
[3]) Diese Zeitschrift 1903, 6, 447.
[4]) Annal. chim. analyt. 1901, 6, 401—407; diese Zeitschrift 1902, 5, 468.
[5]) J. König, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel 1903, 1, 886.
[6]) Chem.-Ztg. 1905, 29, 333 (Sitzungsbericht).
[7]) Zeitschr. analyt. Chem. 1887, 26, 18.
[8]) Diese Zeitschrift 1905, 10, 243.

sie durch die mit Schwefefelsäure versetzte Lösung einen Wasserstoff-, Leuchtgas- oder Luftstrom trieben und diesen anzündeten.

Spindler[1]) konstruirte zu diesem Nachweise einen Apparat, welcher das Veraschen in den meisten Fällen überflüssig macht und gleichzeitig auch eine Kontrolle der Reaktion ermöglicht.

Bei genügender Vorsicht ist zum Nachweise der Borsäure die Curcuma-Reaktion noch geeigneter. Curcumapapier, welches in eine mit etwas Salzsäure versetzte Borsäurelösung getaucht wird, färbt sich während des Trocknens rosenrot; diese Farbe wird sodann durch Behandlung mit Laugen — welche das Curcumapapier als solches rotbraun färben — in Grünlichblau verwandelt, jedoch wird durch abermalige Behandlung mit Salzsäure die ursprüngliche Farbe wieder hergestellt.

Rose[2]) hat die Lackmusreaktion des borsauren Mannits in der Weise zum qualitativen Nachweise verwendet, daß er die mit Salzsäure schwach angesäuerte Lösung mit Calciumcarbonatpulver neutralisierte. Indem er nun auf das in die Lösung getauchte Lackmuspapier ein wenig Mannit streute, kehrte die sauere Reaktion wieder.

Bemerkungen zum qualitativen Nachweis der Borsäure.

Die Vorbereitung der Substanz zur Reaktion besteht darin, daß man sie mit Alkali versetzt und dann verascht. Behufs möglichst vollkommener Bindung der Borsäure durch Alkalihydroxyd oder -carbonat erscheint es zweckmässig, letztere in gelöstem Zustande anzuwenden; bei Butteruntersuchungen jedoch muß die Borsäure mittels etwas erwärmten alkalischen Wassers extrahiert, dieser Auszug eingedampft und verascht werden.

Von den angeführten Verfahren zum Nachweise der Borsäure ist die Curcumareaktion die einfachste und zuverläßigste. Wohl kommt es vor, daß manche Verbindungen[3]) (Sulfite, saure schwefelsaure Salze, Jodide, Chlorate, freie Schwefelsäure etc.) selbst bei vorsichtigem Trocknen des Curcumapapiers die Reaktion vereiteln, doch können diese Verbindungen, abgesehen davon, daß nur einige von ihnen in Lebensmitteln vorkommen, durch Veraschen — vergl. weiter unten die Bemerkungen zur quantitativen Bestimmung der Borsäure — leicht unschädlich gemacht werden.

Da auch Eisenverbindungen die Reaktion zu stören vermögen, müssen diese vor der Untersuchung entfernt werden. Hierzu wird die Lösung mit Lauge versetzt und darauf die Reaktion mit dem Filtrate ausgeführt.

Ich will bemerken, daß die Reaktion vorher mit reiner Borsäure-Lösung zu erproben ist, da außer dem Indikator die Konzentration der Salzsäure von wesentlichem Einfluß auf dieselbe ist. Zu stark konzentrierte Salzsäure ist nicht empfehlenswert. G. Fendler hat mit 10%-iger Salzsäure noch 0,005% Borsäure nachgewiesen.

Auch das Trocknen des Curcumapapieres bei zu hohen Wärmegraden kann die Reaktion vereiteln, indem sie bei einer Temperatur von nahezu 100° C viel von ihrer Empfindlichkeit einbüßt.

Das Reagenspapier kann nach Fendler's[4]) Vorschrift folgendermassen hergestellt werden:

---

[1]) Diese Zeitschrift 1905, 10, 478.

[2]) Rose, Beiträge zur Kenntnis der Borsäure. — Inaugural-Dissertation Bonn 1902.

[3]) Vergl. A. Classen, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie 1903, 2, 588, und Spindler, Chem.-Ztg. 1905, 29, 566.

[4]) Diese Zeitschrift 1906, 11, 137.

„Man löst 0,05 g Curcumin (Merck) in 100 ccm 90%-igem Alkohol, tränkt hiermit Filterpapierstreifen und hängt diese im Dunkeln zum Trocknen auf. Nach ½—1 Stunde ist das Papier gebrauchsfertig. Man bewahrt es vor Licht geschützt in Glasstöpselgläsern auf.“

Nach L. Wolfrum und J. Pinnow[1]) wird „die — unter Zusatz von Soda dargestellte — Asche mit möglichst wenig Wasser, bis zur Lösung der Alkalichloride, und -carbonate erhitzt, dann die Lösung mit starker Salzsäure vom spez. Gew. 1,12 oder noch besser 1,19 angesäuert und obendrein mit 1—2 ccm Säure vermischt, und der Curcumapapierstreifen 1—2 Minuten auf dem Gemisch schwimmen gelassen“.

Fendler konnte mit Hilfe von Vergleichslösungen von bestimmter Konzentration, aus der Schnelligkeit und Intensität der eingetretenen Färbung unter Einhaltung möglichst gleicher Bedingungen, bei geringen Borsäuremengen auch den annähernden Gehalt ermitteln.

Zum Nachweise der Borsäure aus Fleischwaren[2]) schlug er folgendes Verfahren vor:

Von der zu untersuchenden tunlichst zerkleinerten Substanz werden 5 g mit 2,5 ccm 20%-iger Schwefelsäure verrieben, mit 90%-igem Alkohol wiederholt extrahiert und die Auszüge vereinigt, bis sie 50 ccm betragen. Hiervon wird die Hälfte mit 0,5 ccm 15%-iger Natronlauge in einer Platinschale eingedampft, verascht und dann in 2,5 ccm 12,5%-iger Salzsäure gelöst.

Zur Prüfung der Reaktion wird das in der angegebenen Weise hergestellte Curcuminpapier in die Flüssigkeit getaucht und auf eine Glasplatte mit weißer Unterlage gelegt. Der Beginn der Verfärbung wird dann mit 0,2—0,005%-igen Borsäurelösungen verglichen, welche in 100 ccm je 10 ccm 20%-iger Schwefelsäure, 20 ccm 15%-ige Natronlauge und 50 ccm 25%-ige Salzsäure, enthalten.“ Mit 10%-igem Ammoniak wird die gerötete Stelle des Reagenspapieres blau.

Mittels Kapillaranalyse kann die Borsäurereaktion nach den Beobachtungen von Goske[3]) noch empfindlicher gemacht werden. Wenn wir nämlich abwarten, bis sich die mit Salzsäure angesäuerte Borsäurelösung in die Kapillaren des eingetauchten Curcumapapieres aufsaugt, bildet sich nach einigen Stunden an der Feuchtigkeitsgrenze des Papieres ein rotbrauner Streifen, welcher an der Luft getrocknet, durch Einwirkung einer Sodalösung blau wird. Mit dieser Reaktion sind auch Spuren von Borsäure recht gut nachweisbar.

Ausser der Curcumareaktion ist zum Nachweis der Borsäure auch die Flammenreaktion anwendbar. Bezüglich dieser Reaktion hat Rosenbladt[4]) im Jahre 1887 nachgewiesen, daß sie sehr empfindlich gemacht werden kann, wenn sie statt mit Äthylalkohol — welches Verfahren Claude Geoffroy[4]) schon im Jahre 1732 erwähnt — mit Methylalkohol ausgeführt wird und man nicht die Lösung selbst anzündet, sondern nur die durch die Dämpfe der Lösung hervorgerufene Flammenfärbung beobachtet. Bei sorgfältiger Berücksichtigung der Bedingungen, auf welche Spindler hinwies und deren wesentlichste darin besteht, daß die zur Untersuchung verwendete Substanz möglichst wenig Wasser enthalte, bewährt sich diese Reaktion beim Nachweis der Borsäure als ein empfindliches und bequemes Verfahren.

---

[1]) Diese Zeitschrift 1906, 11, 144.

[2]) Diese Zeitschrift 1906, 11, 137.

[3]) Diese Zeitschrift 1905, 10, 242.

[4]) Vergl. Th. Rosenbladt, Über quantitative Borsäure-Bestimmung. — Zeitschr. analyt. Chem. 1887, 26, 18.

Mezger[1]) hat auch eine Abänderung des Rosenbladt'schen Verfahrens zum Nachweis der Borsäure empfohlen. Wir müssen aber bemerken, daß er ebenso wie Rosenbladt der Methylalkohollösung konzentrierte Schwefelsäure zusetzt, was Spindler nicht für zweckmäßig hält, weil sich sonst aus Substanzen, die Chloride enthalten, Chlormethyl entwickeln und zu irrigen Folgerungen führen könnte; infolgedessen gebraucht er bei der Reaktion verdünnte Schwefelsäure.

B. Quantitative Bestimmung der Borsäure.

Die auf die Bestimmung der Borsäure bezügliche Literatur hat K. Windisch[2]) vor einigen Jahren sorgfältig zusammengetragen. Da sie im übrigen auch von Classen[3]), Rose[4]), L. Grünhut[5]), Thaddeeff[6]) und anderen kritisch besprochen worden ist, beschränke ich mich auf die Erörterung nur der in vorliegender Arbeit geprüften Bestimmungsmethoden bezw. auf die diesbezüglichen neuesten Erfahrungen.

Die Borsäure ist bekanntlich eine so schwache Säure, daß sie auf gewisse Indikatoren gar nicht einwirkt z. B. ändert sie die Farbe des Methylorange nicht und wirkt kaum auf eine alkalische Phenolphtaleinlösung, da sie sogar schwächer als Kohlensäure ist. Durch mehrwertige Alkohole und andere mehrfach hydroxylierte Verbindungen wird aber ihr sauerer Charakter gegen Phenolphthalein und einige andere Indikatoren hervorgerufen, und zwar verhält sie sich einbasisch (wie die Metaborsäure); gegen Methylorange verhalten sich hingegen auch diese organischen Verbindungen indifferent.

Thomson[7]) benutzte dieses eigentümliche Verhalten der Borsäure — welches im Jahre 1878 von Klein[7]) und mit ihm fast gleichzeitig von Lowe und Senier[7]) endeckt wurde — zu ihrer Bestimmung, indem er in der gegen Methylorange neutralisierten Lösung die Borsäure mit Glycerin aktivierte und unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator acidimetrisch bestimmte. Durch die Einstellung mit Methylorange werden nämlich die Säuren, welche außer Borsäure zugegen sind, neutralisiert, sodaß sie die Bestimmung der Borsäure nicht vereiteln. Selbstverständlich darf bei der Bestimmung keine Kohlensäure vorhanden sein, sie muß vielmehr vertrieben werden, wozu das Kochen am Rückflußkühler empfohlen wird. Die Phosphorsäure mußte ebenfalls entfert werden, da sie gegen Methylorange einbasisch und gegen Phenolphthalein zweibasisch, also gegen die beiden Indikatoren verschieden reagiert.

Wie spätere Versuche, die von Jörgensen[8]), Beythien und Hempel[9]), ferner von K. Windisch[7]) etc. angestellt wurden, zeigten, kann die Entfernung der Phosphorsäure umgangen werden, wenn bei der der Bestimmung vorangehenden Neutralisation derselbe Indikator, nämlich ebenfalls Phenolphthalein angewendet wird.

Zur Aktivierung der Borsäure wurde bis zum Jahre 1898 das Glycerin verwendet, bis endlich Vadam[7]) die Aufmerksamkeit auf den Mannit lenkte, von welchem Klein[6]) bereits 1878 nachgewiesen hatte, daß er zu den die Acidität der Borsäure aktivierenden Alkoholen gehöre. Die nachher fortgesetzten Versuche bestätigten, daß Mannit dem Zwecke besser entspricht als Glycerin.

---

[1]) Diese Zeitschrift 1905, 10, 478.
[2]) Diese Zeitschrift 1905, 9, 641.
[3]) Classen, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie 1903, II. Band.
[4]) Rose, Beiträge zur Kenntnis der Borsäure. — Inaugural-Dissertation Bonn 1902.
[5]) Zeitschr. analyt. Chem. 1903, 42, 119.
[6]) Zeitschr. analyt. Chem. 1897, 36, 568.
[7]) Vergl. die Arbeit von K. Windisch, Die Bestimmung der Borsäure. — Diese Zeitschrift 1905, 9, 641.
[8]) Diese Zeitschrift 1898, 1, 856.
[9]) Diese Zeitschrift 1899, 2, 842.

Bemerkungen zur quantitativen Bestimmung der Borsäure.

Ein quantitatives Verfahren, welches für die Praxis anwendbar sein soll, muß ohne viel Zeitverlust zu verursachen oder komplizierte Apparate zu beanspruchen möglichst genaue Ergebnisse liefern. Diesen Ansprüchen genügen die sogen. indirekten Verfahren nicht. Die gewichtsanalytischen Bestimmungen wurden, obwohl ihr theoretischer Wert kaum in Frage gestellt werden kann, durch die neuerdings empfohlenen maßanalytischen Verfahren ganz in den Hintergrund gedrängt. Die jodometrische Bestimmung der Borsäure ist nur nach vorheriger Aktivierung ihrer Acidität ausführbar.

L. C. Jones[1]) wandte zur Aktivierung Mannit an. Fleischer[2]) hat, als er auf den Vorschlag L. W. Winkler's den Mannit durch Invertzucker ersetzte, auch gute Erfolge erzielt.

Das von H. Baubigny und P. Rivals[3]) beschriebene jodometrische Verfahren ist hingegen — wie aus meinen Versuchen hervorgeht — für die quantitative Bestimmung der Borsäure nicht empfehlenswert, da der Überschuß des zur Reaktion erforderlichen Mangansuperoxydes das Ergebnis beeinflußt. Dieses Verfahren besteht nämlich darin, daß durch die Einwirkung der Borsäure aus Jodkalium Jodwasserstoffsäure abgespalten wird, aus welcher durch Zugabe von Mangansuperoxyd das Jod frei wird.

$$MnO_2 + 4HJ = J_2 + MnJ_2 + 2H_2O$$

Da man bei der Anwendung dieses Verfahrens je nach der Menge des hinzugesetzten Mangansuperoxyd und der Dauer der Einwirkung zu äußerst abweichenden Ergebnissen gelangt, kann sie selbst zur Untersuchung reiner Borsäurelösungen nicht verwendet werden. Auf gleichen Grundsätzen beruht auch das früher erwähnte Verfahren von L. C. Jones, bei dem statt Mangansuperoxyd Kaliumjodat angewendet wird, wobei die Reaktion nach folgender Gleichung verläuft:

$$6H_3BO_3 + 5KJ + KJO_3 = 6KBO_2 + 9H_2O + 3J_2$$

Unter den direkten Verfahren entspricht sowohl hinsichtlich seiner Einfachheit, als auch bezüglich der Genauigkeit allen Anforderungen der Praxis das durch K. Windisch[4]) abgeänderte Verfahren von Vadam[5]), welches auch bei meinen nachstehend mitgeteilten Versuchen Verwendung fand.

Tabelle I.

A. Mit Salzsäure angesäuerte reine Borsäurelösungen.

Angewendete Borsäure	Zugesetzte Salzsäure ccm 1/10 N.-Lösung	Zugesetzte Mannit-Lösung (10 %-ig)	Gefundene Borsäure mg	Gefundene Borsäure in Prozenten der angew. Menge %
5 mg	5 ccm	10 ccm	4,91; 4,95	98,2— 99 %
10 „	5 „	10 „	9,82; 9,90	98,2 – 99 „
15 „	5 „	10 „	14,55; 15,48	97,0—108 „
20 „	5 „	10 „	19,08; 19,64	95,4—98,2 „

Starke Säuren beeinflussen demnach die Ergebnisse nicht.

1) Vergl. K. Windisch, Die Bestimmung der Borsäure. — Diese Zeitschrift 1905, 9, 641.
2) Gyógyszerészi Hetilap 1905, 486.
3) Chem.-Ztg. 1903, 27, 1110 (Sitzungsbericht).
4) Diese Zeitschrift 1905, 9, 641.
5) Journ. Pharm. Chim. 1898, 8, 109; diese Zeitschrift 1898, 1, 856.

B. Reine Borsäurelösungen.

Angewendete Borsäure	Zugesetzte Mannit-Lösung (10%-ig)	Gefundene Borsäure mg	Gefundene Borsäure in Prozenten der angew. Menge
5 mg	10 ccm	4,91 mg	98,2 %
10 „	10 „	9,82 „	98,2 „
10 „	10 „	9,82 „	98,2 „
20 „	10 „	19,62 „	98,1 „
20 „	10 „	19,64 „	98,2 „
15 „	10 „	14,55 „	97,0 „
			Mittel 98,0 %

Der Ersatz des Mannits durch Glycerin oder andere mehrwertige Alkohole ist eine Abänderung, welche dem angestrebten Zwecke gleichfalls entspricht, wovon wir uns durch die nachstehende Versuchsreihe mit einer reinen Borsäurelösung überzeugen konnten:

Tabelle II.

Angewendete Borsäurelösung		Angewendete Borsäure	Gefundene Borsäure		
10 ccm	=	10 mg	9,82 mg	=	98,2 %
10 „	=	10 „	9,29 „	=	92,9 „
15 „	=	15 „	13,90 „	=	92,6 „
5 „	=	5 „	5,57 „	=	111,4 „

Als Indikator verwendete ich Phenolphthalein. Das zur Reaktion benutzte Glycerin reagierte gegen Methylorange nicht sauer und hatte ich daher auch dessen in gehörigem Überschuß angewendete Menge nicht besonders bestimmt. Da aus diesen Versuchen der Einfluß der Glycerinmenge nicht beurteilt werden konnte, führte ich die in der nachstehenden Tabelle verzeichneten Bestimmungen mit abgemessenen Glycerinmengen an einer reinen Borsäurelösung durch:

Tabelle III.

Angewendete Borsäure	Zugesetztes Glycerin	Gefundene Borsäure		
5 mg	5 ccm	4,64 mg	=	92,8 %
5 „	10 „	5,36 „	=	107,2 „
5 „	15 „	5,98 „	=	119,6 „
5 „	20 „	6,19 „	=	123,8 „
5 „	25 „	6,50 „	=	130,0 „
5 „	25 „	6,50 „	=	130,0 „
10 „	5 „	8,05 „	=	80,5 „

Mit Rücksicht auf einen etwaigen Kohlensäuregehalt verwendete ich zu meinen Versuchen ein (gegen Phenolphthalein) schwach alkalisch gemachtes Glycerin.

Wie aus der nachfolgenden Tabelle IV ersichtlich ist, kann die Proportionalität wohl bezüglich der mehr als 4 mg Borsäure enthaltenden Lösungen konstatiert werden; bei stärker verdünnten Lösungen dagegen wurden keine brauchbaren Ergebnisse erhalten.

Tabelle IV.

Angewendete Borsäure (in 0,1%-iger Lösung)	Zugesetztes Glycerin	Gefundene Borsäure		
1 mg	5 ccm	1,24 mg	=	124,0 %
2 „	5 „	1,24 „	=	62,0 „
3 „	5 „	1,50 „	=	50,0 „
4 „	5 „	3,10 „	=	77,5 „
5 „	5 „	4,03 „	=	80,6 „
6 „	5 „	5,27 „	=	87,8 „
7 „	5 „	6,20 „	=	88,6 „
8 „	5 „	7,10 „	=	88,8 „
9 „	5 „	8,37 „	=	93,0 „
10 „	5 „	8,37—8,99	=	83,7—89,9 %

Die Endreaktion wurde auch durch nachträglichen weiteren Zusatz von Glycerin bestätigt. Bemerkenswert ist noch, daß auch die mit alkoholischer Lauge ausgeführte Titration keine genaueren Ergebnisse lieferte.

Wenn die Menge der Borsäure nach dem früheren Verfahren von K. T. Thomson[1]) bestimmt wird, kann man aus der verbrauchten Menge der Lauge die Menge der Borsäure nach folgender Gleichung berechnen:

$$H_3BO_3 + NaOH = NaBO_2 + 2H_2O$$

Demnach entspricht 1 g Borsäure 16,13 ccm N.-Lauge.

Diese Berechnung bezieht sich nur auf den Fall, wenn vor dem Zusatz des Glycerins die Lösung nicht gegen Phenolphthalein, sondern gegen Methylorange neutralisiert wird. Die durch Glycerin hervorgerufene Acidität der mit Hülfe von Phenolphthalein eingestellten Borsäurelösung hängt aber von der Konzentration der Borsäurelösung ab. Die Menge der Borsäure läßt sich daher nur mit Hilfe von Kontrollversuchen, die bei Einhaltung bestimmter Konzentrationsverhältnisse mit reinen Borsäurelösungen ausgeführt werden, bestimmen.

Auch ist es zweckmäßig, bei Festsetzung der Werte zu deren Bestimmungen 50 ccm Borsäurelösung uud die Hälfte Glycerin zu nehmen; dann sind z. B. zur Neutralisierung von 50 ccm einer 0,2%-igen Borsäurelösung 15,8 ccm 1/10 N.-Lauge erforderlich; 1 ccm N.-Lauge entspricht 63,29 mg Borsäure [$B(OH)_3$], wogegen der aus der Gleichung berechnete theoretische Wert 62 mg wäre. Ferner entspricht 1 ccm N.-Lauge 64,39 mg Borsäure, wenn die Bestimmung in einer 0,312%-igen Borsäurelösung ausgeführt wird; sollte aber eine 0,8%-ige Borsäurelösung titriert werden, so entspricht 1 ccm N.-Lauge 66,67 mg Borsäure[2]).

Die Bestimmung der Borsäure in Nahrungsmitteln habe ich nach folgendem einfachen Verfahren ausgeführt:

Aus der mit Zusatz von Calcium- oder Magnesiumoxyd veraschten Substanz — das Veraschen läßt sich durch Beigabe einer Mischung aus Kaliumnitrat und Kaliumcarbonat (Meyer'sche Schmelze) beschleunigen — wurde die Borsäure mit Salzsäure und warmem Wasser in einen 50 ccm-Meßkolben übergeführt und die abgekühlte Lösung mit Wasser auf 50 ccm ergänzt. Die Hälfte oder ein sonstiger aliquoter Teil der Lösung wurde unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator neutralisiert, dann

[1]) Vergl. K. Windisch, diese Zeitschrift 1905, 9, 641 und A. Beythien, diese Zeitschrift 1905, 10, 283.

[2]) Vergl. A. Beythien, diese Zeitschrift 1905, 10, 283.

wurden 10 ccm einer 10%-igen Mannit-Lösung hinzugefügt und darauf mit alkoholischer Natronlauge weiter titriert. Aus der für diese zweite Neutralisierung erforderlichen Laugenmenge kann man die Borsäure approximativ und durch Kontrollversuche genauer berechnen.

Beispiel I. 30 ccm Milch wurden mit Calciumcarbonat und 20 ccm 1%-iger Borsäurelösung eingetrocknet und verascht. Nach erfolgter Abkühlung wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, die Lösung in einen Meßkolben übergeführt und auf 50 ccm ergänzt. Die Hälfte der Lösung wurde neutralisiert, mit Mannitlösung versetzt und von neuem titriert. Das Ergebnis war folgendes:

	Zugesetzt	Gefunden	Differenz
Borsäure	0,20 g	0,20 g	0

Beispiel II. 16 g geschabtes Fleisch (Cervelatwurst) wurden mit Calciumcarbonat und 20 ccm 1%-iger Borsäurelösung eingetrocknet und in derselben Weise wie bei dem Beispiel I weiter behandelt. Das Ergebnis war folgendes:

	Zugesetzt	Gefunden	Differenz
Borsäure	0,20 g	0,18 g	0,02 g

Aus Butter kann die Borsäure nach den Verfahren von Beythien[1]) und Monhaupt[2]) mittels warmen Wassers extrahirt werden; dann wird ein aliquoter Teil der Lösung mit Salzsäure angesäuert, neutralisiert und nach dem früher beschriebenen Verfahren titriert.

Beispiel. 3 g Butter wurden mit Natriumbicarbonatlösung und 20 ccm 0,1%-iger Borsäurelösung versetzt. Die Butter wurde bis zum Schmelzen erwärmt und die wässerige Flüssigkeit nach dem Erstarren des Fettes auf 100 ccm ergänzt. Hiervon wurden 50 ccm nach erfolgter Abkühlung mit Salzsäure neutralisiert, nach Vadam[3]) Mannit hinzugegeben und mit alkoholischer Natronlauge titriert. Das Ergebnis war folgendes:

	Zugesetzt	Gefunden	Differenz
Borsäure	20 mg	17 mg	3 mg

Bei einer weiteren Anzahl nach diesem Verfahren ausgeführter Borsäurebestimmungen in Nahrungsmitteln wurden nachstehende Ergebnisse erhalten:

Tabelle V.

Untersuchte Substanz	Borsäure zugesetzt	Borsäure gefunden	
30 ccm Milch	20 mg	20,0 mg	= 100,0 %
30 „ „	40 „	34,7 „	= 86,7 „
30 „ Weißwein	20 „	19,3 „	= 96,5 „
30 „ „	40 „	37,3 „	= 93,3 „
30 „ Rotwein	20 „	18,7 „	= 93,5 „
30 „ „	40 „	30,7 „	= 76,7 „
5 g Butter	20 „	18,2 „	= 91,0 „
5 „ „	40 „	33,3 „	= 83,2 „
5 „ Cervelatwurst	20 „	18,0 „	= 90,0 „
5 „ „	40 „	36,0 „	= 90,0

[1]) Diese Zeitschrift 1902, 5, 764.
[2]) Chem.-Ztg. 1905, 29, 362.
[3]) Journ. Pharm. Chim. 1898, [6] 8, 109; diese Zeitschrift 1898, 1, 856.

Bei den mit 20 mg Borsäure ausgeführten Bestimmungen wurde die untersuchte Substanz mit Calciumoxyd-Zusatz verascht, bei den übrigen Bestimmungen — mit der doppelten Menge Borsäure — dagegen mit Magnesiumoxyd.

Die auf der Destillation und der Ausziehung in Extraktionsapparaten beruhenden Verfahren zur Bestimmung der Borsäure sind nicht annährend so einfach, wie das obige Titrationsverfahren; sie werden daher trotz ihrer Genauigkeit eine allgemeine Verbreitung nicht finden.

Auch die kolorimetrischen und physikalischen Verfahren sind nur in Ausnahmefällen anwendbar.

II. Salicylsäure.

A. Qualitativer Nachweis.

Die Salicylsäure kann mit Hilfe der allgemein bekannten und sehr empfindlichen Eisenreaktion hinreichend leicht und sicher nachgewiesen werden.

Nach J. E. Gerock[1]) ist die Eisenverbindung der Salicylsäure, welche wegen ihrer veilchenblauen Farbe selbst in den geringsten Mengen kenntlich ist, eigentlich eine Ferrisalicylsäure, in deren OH-Gruppen das H durch Eisen ersetzt ist. Mit Eisenchlorid bilden sich auch aus anderen organischen Oxysäuren ähnlich zusammengesetzte Verbindungen, weshalb die Salicylsäure-Reaktion beim gleichzeitigen Vorhandensein von Citronen-, Wein-, Trauben-, Milchsäure etc. oft nicht mehr eintritt.

Vor der Anstellung der Reaktion muß daher die Salicylsäurelösung annähernd neutralisiert sein, da Mineralsäuren und Alkalien die Reaktion teils schwächen, teils ganz aufheben. Die violette Lösung wird bei Gegenwart von freien Mineralsäuren in nachfolgenden Konzentrationen nach Pagliani[2]) entfärbt:

Schwefelsäure	Salpetersäure	Salzsäure
1:400	1:385	1:36

Neutrale Salze (Phosphate, Oxalate, Tartrate) beeinflussen ebenfalls die Reaktion nachteilig (Frehse)[3]); das Maltol im Biere und Phenole können auch wegen ihrer ähnlichen Farbenreaktion irreführen (Fayans)[4]). Ein Reagensüberschuß (konzentrierte Eisenchloridlösung) kann die violette Farbe möglicherweise verdecken, weshalb nur eine tunlichst verdünnte Eisenchloridlösung anzuwenden ist. Die durch Eisenchlorid hervorgerufene Farbenreaktion des Salicylaldehyds und des Methylesters der Salicylsäure kann mit Äther entfärbt werden, während jene der Salicylsäure unverändert bleibt (Schneeganz und Gerock)[4]).

Über die Empfindlichkeit der Eisenreaktion geben uns die Versuche Lewin's[5]) Aufklärung; nach ihm läßt sich mit dieser Reaktion die Salicylsäure noch in einer Verdünnung 1:50000 nachweisen und eine Lösung von 1:10000 zeigt noch eine gut wahrnehmbare Farbenreaktion. Nach Dollfuß[6]) ist die Grenzreaktion in einer Lösung von 1:64000 beobachtet worden.

Die Salicylsäure verdampft beim Sieden ihrer wässerigen Lösung. H. Pellet[7]) hat nachgewiesen, daß beim Verdampfen selbst eine geringe Menge der verflüchtigten Salicylsäure

---

[1]) Pharm. Zentralhalle 1904, 41, 453; diese Zeitschrift 1901, 4, 469.

[2]) Vergl. Neubauer-Vogel, Harnanalyse.

[3]) Vergl. Vaubel, Die physikalischen und chemischen Methoden der quantitativen Bestimmung organischer Verbindungen 1902, 1, 365.

[4]) Vergl. Abraham, Rep. Pharm. 1898, [3] 10, 347; diese Zeitschrift 1898, 1, 857.

[5]) L. Lewin, Lehrbuch der Toxikologie 1885, 240.

[6]) Journ. prakt. Chemie 1853, 60, 256.

[7]) Annal. chim. analyt. 1901, 6, 364; diese Zeitschrift 1902, 5, 684.

0,7%) mit Hilfe von Eisenchlorid nachgewiesen werden kann, indem man über die dampfende Lösung einen Glasstab hält und den durch Verdichtung der Wasserdämpfe gebildeten Tropfen mit einer gleichen Menge einer 0,2—0,3%-igen Eisenchloridlösung mischt. Sidney Harvey[1]) ersetzt die Eisenchloridlösung durch eine Eisenalaunlösung, doch ist dieses Reagens nach den Untersuchungen von Harry und Mummery[2]) nicht besser als Eisenchlorid. Zur Unterscheidung von der Gerbsäure haben sie die Unlöslichkeit des Bleisalzes in kaustischen Alkalien benützt. Jorissen[3]) empfiehlt zwecks Unterscheidung der Salicylsäure vom Maltol, zur Lösung 4—5 Tropfen 10%-ige Kaliumnitritlösung und ebensoviel Essigsäure, ferner einen Tropfen 10%-ige Kupfersulfatlösung beizumengen, worauf eine rote Färbung entsteht, falls Salicylsäure vorhanden ist. Nach den Untersuchungen von A. Klett[4]) zeigt Citronensäure die gleiche Reaktion. Nach Schulz[5]) reagiert Kupfersulfat direkt auf Salicylsäure mit smaragdgrüner Farbe. Zum Nachweise der Salicylsäure können auch die Phenolreaktionen angewendet werden. Mit Millon's Reagens können selbst Spuren von Salicylsäure nachgewiesen werden. Ince[6]) hat den Grenzwert dieser Reaktion zu 1:10000000 festgestellt. Die Pikrinsäurereaktion, welche Matteo Spica[7]) zum Nachweise verwendet, ist nach Montanari nicht genügend empfindlich. Möhlau[8]) wendete Dibromchinonchlorid an und erzeugte damit während des Erhitzens eine blaue Färbung. Hier wäre ferner noch die Beobachtung Curtman's[8]) zu erwähnen, daß Salicylsäure durch Methylalkohol und konzentrierte Schwefelsäure in den Methylester (Gaultheriaöl) übergeführt wird, der an seinem eigentümlichen Geruche erkennbar ist. Beim Erhitzen mit Calciumoxyd bildet sich Phenol.

Bemerkungen zum qualitativen Nachweise der Salicylsäure.

Die mit denen des Phenols teils identischen, teils diesen ähnlichen Reaktionen der Salicylsäure sind wohl am empfindlichsten und infolgedessen für ihren Nachweis am empfehlenswertesten; man wird dabei aber berücksichtigen müssen, daß sich während der Zersetzung der Eiweißstoffe Phenolderivate bilden, und daß selbst die unzersetzten Eiweißstoffe Anlaß zu Irrungen geben können. Aus diesem Grunde und auch mit Rücksicht auf andere Ursachen, muß eine sorgfältige Abscheidung der Salicylsäure als notwendig bezeichnet werden. Hierzu verwendet man meist Petroläther oder irgend ein anderes geeignetes Lösungsmittel.

Wie Freyer[9]) bemerkt, ist die Extraktion ein sehr langwieriges und mühsames Verfahren, weshalb er auch die Destillation empfiehlt. Tatsächtich ist diese von Vorteil, sobald Spirituosen zu untersuchen sind, wobei der Destillation der Salicylsäure jene des Alkohols vorangehen kann; so werden beide Substanzen getrennt aufgefangen. Die Destillation wird unterbrochen, sobald nur noch etwa $^1/_{10}$ der zu untersuchenden Flüssigkeit übrig ist. Auf diese Weise sind noch 2 mg Salicylsäure nachweisbar. Nach erfolgter Extraktion ist sogar die Hälfte der angegebenen Menge nachweisbar, wobei nur ein Teil des Extraktes zur Untersuchung verwendet zu werden braucht.

---

[1]) Analyst 1903, 28, 2; diese Zeitschrift 1903, 6, 1038.
[2]) Analyst 1905, 30, 127; Chem. Zentralbl. 1905, I, 1484.
[3]) Vergl. Abraham, Rép. Pharm. 1898, [3] 10, 347; diese Zeitschrift 1898, 1, 857.
[4]) Pharm. Zentralhalle 1900, 41, 452; diese Zeitschrift 1901, 4, 469.
[5]) Arch. Pharm. [3] 15, 246; Zeitschr. analyt. Chem. 1880, 19, 85.
[6]) Vergl. Fehling-Hell, Neues Handwörterbuch der Chemie 1898, Band VI.
[7]) Chem.-Ztg. 1904, 28, 187 (Sitzungsbericht).
[8]) Amer. pharm. Rundschau 8, 153; Zeitschr. analyt. Chem. 1887, 26, 641.
[9]) Chem.-Ztg. 1896, 20, 820.

Als sehr einfach empfehle ich nachstehendes qualitatives Verfahren, welches gleichzeitig auch die Abscheidung in sich schließt:

Die Lösung wird mit Phosphorsäure oder mit einer anderen nicht flüchtigen Säure versetzt, in einem Becherglase eingedampft und hierbei mit einem Uhrglase bedeckt, auf dessen der Flüssigkeit zugekehrten Seite ein mit verdünnter Eisenchloridlösung befeuchteter Streifen Filtrierpapier haftet. Auf diese einfache Weise ist die Salicylsäure selbst in einer sehr stark (1 : 10 000) verdünnten Lösung leicht nachweisbar.

Ein mit Rücksicht auf seine Empfindlichkeit recht gutes Mittel für den Nachweis von Salicylsäure bildet auch das Millon'sche Reagens, welches nach einem der Menge der Salicylsäure entsprechend langen Erwärmen, eine auffällige Färbung hervorruft.

B. Quantitative Bestimmung der Salicylsäure.

Während die Bestimmung der Borsäure nach vorheriger Aktivierung ihrer Acidität mittels Mannits selbst beim Vorhandensein sehr vieler anderer Verbindungen gelingt, kann die quantitative Bestimmung der Salicylsäure ohne vorhergegangene Isolierung in exakter Weise kaum durchgeführt werden.

Unter den zur quantitativen Bestimmung anwendbaren Methoden wären nachstehende hervorzuheben:

Zur kolorimetrischen Bestimmung der Salicylsäure empfiehlt sich insbesondere die durch Ferri-Verbindungen entstehende Farbenreaktion. Wie alle kolorimetrischen Verfahren, kann auch dieses nur mit sehr verdünnten Lösungen — nach W. Fresenius und L. Grünhut[1]) weniger als 2 mg — durchgeführt werden. Es ist innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler als sehr empfindlich zu bezeichnen.

Freyer führt die Salicylsäure mit einem Überschuß von Brom in Tribromphenolbrom über gemäß der Gleichung:

$$C_6H_4OH \,.\, COOH + 4\,Br_2 = C_6H_2Br_3OBr + 4\,HBr + CO_2.$$

Das Tribromphenolbrom macht aus Jodkalium Jod frei, entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_2Br_3OBr + 2\,KJ = C_6H_2Br_3OK + KBr + J_2.$$

Infolgedessen ist bei der Titration die Menge Jod, welche durch Tribromphenolbrom frei wird, in Abzug zu bringen. Aus den Gleichungen Freyer's ist zu ersehen, daß sich aus Tribromphenolbrom, eine 2 Atomen Brom äquivalente Menge Jod bildet, sodaß eigentlich nur 6 Brom-Atome (statt 8) mit einem Molekül Salicylsäure in Reaktion treten.

Bemerkungen zur quantitativen Bestimmung der Salicylsäure.

Die genauesten Ergebnisse erhält man mit dem jodometrischen Verfahren von Freyer. Elion's[2]) Entgegnung, daß mittels dieses Verfahrens die Salicylsäure im Bier nicht genau bestimmt werden könne, ist dem Umstande zuzuschreiben, daß bei seinen Versuchen die Salicylsäure nicht von den störenden Substanzen befreit war. Freyer hat sich zur Reaktion einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung des Kalium-

---

[1]) Zeitschr. analyt. Chem. 1899, 38, 292.

[2]) Chem.-Ztg. 1896, 20, 820.

bromides und -bromates im Überschuß (100%) bedient; nach W. **Fresenius** und L. **Grünhut** genügt auch schon ein Bromüberschuß von 75—80%.

L. **Ekkert**[1]) in Budapest benutzte zur Bestimmung der Salicylsäure ein Verfahren, das im Prinzip mit dem von **Freyer** identisch war, wovon er jedoch erst nachträglich Kenntnis erhielt. Bei seinen Versuchen fand **Ekkert**, daß die Ergebnisse ungünstiger ausfallen, wenn man zur Salicylsäure eine Kaliumbromid- und -bromatmischung gibt, die man zur Bromentwickelung alsdann ansäuert, als wenn man umgekehrt die Salicylsäure zu der überschüssigen Bromlösung — also der schon vorher angesäuerten Kaliumbromid- und -bromatlösung — zusetzt.

Meine nach diesem Verfahren erhaltenen recht günstigen Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle VI.

Untersuchte Substanz	Salicylsäure Zugesetzt	Salicylsäure Gefunden	
30 ccm Weißwein	20 mg	15,6 mg	= 78,0 %
30 „ „	20 „	17,0 „	= 85,0 „
30 „ Rotwein	20 „	14,6 „	= 73,0 „
30 „ „	20 „	15,6 „	= 78,0 „
30 „ Bier	20 „	18,6 „	= 93,0 „
30 „ „	20 „	16,0 „	= 80,0 „
30 „ Milch	20 „	15,6 „	= 78,0 „
30 „ „	20 „	16,0 „	= 80,0 „
30 „ Weichselkirschensaft	20 „	17,0 „	= 85,0 „
30 „ „	20 „	18,5 „	= 92,5 „
30 „ Pfirsichsaft	20 „	13,5 „	= 67,5 „
30 „ „	20 „	15,0 „	= 75,0 „

Zur Ausführung der Bestimmung zieht man die salicylsäurehaltige Flüssigkeit nach dem Ansäuren in einem Cylinder mit Glasstöpsel mit Petroläther aus. Aus fetthaltigen Substanzen muß die Salicylsäure vor der Extraktion mit Petroläther mittels einer schwachen Sodalösung ausgelaugt und die Lösung darauf angesäuert, werden, weil sonst das Brom auch oxydierend auf das Fett einwirkt.

Die auf diese Weise bei fetthaltigen Substanzen gewonnenen Ergebnisse waren folgende:

Tabelle VII.

Untersuchte Substanz	Salicylsäure Zugesetzt	Salicylsäure Gefunden	
Cervelatwurst	20 mg	23,6 mg	= 118,0 %
Butter	20 „	18,6 „	= 93,0 „
3 Stück gekochte Weichselkirschen	20 „	18,6 „	= 90,0 „
Gekochte Pfirsiche	20 „	16,0 „	= 80,0 „

Das Eindringen des Lösungsmittels in feste Substanzen, wie hier z. B. in Obst, kann durch Zerstörung derselben durch Kochen mit Kalilauge erleichtert werden. Die vorstehenden Versuche mit Weichselkirschen und Pfirsichen wurden auf diese Weise ausgeführt.

---

[1]) Magyar Chemiai Folyóirat 1899, 117.

Die Reaktion ist in etwa 15 Minuten beendet. Vor dem Titrieren muß man die Flüssigkeit gut schütteln, da sonst an den nicht verteilten Flocken des Niederschlages Jod haftet. An Jodkalium verwendet man einige ccm einer 10%-igen Lösung, Zusatz einer Stärkelösung und insbesondere Filtrieren muß unterbleiben.

Durch Herstellung des Wismuthsalzes der Salicylsäure glaubte ich ein geeignetes gewichtsanalytisches Bestimmungsverfahren gefunden zu haben, doch haben die erhaltenen Ergebnisse meinen Erwartungen nicht entsprochen.

III. Benzoesäure.

A. Qualitativer Nachweis der Benzoesäure.

Die Benzoesäure kann durch entsprechende Reaktionen in Benzol bezw. in Benzolderivate von charakteristischen Eigenschaften übergeführt werden, welche zu ihrer Identifizierung geeignet sind. Von diesen Reaktionen können nur diejenigen angewendet werden, welche nicht zu viel Substanz erfordern, da man, weil die Konserven in der Regel nur wenig Benzoesäure enthalten, möglichst viel Substanz für die quantitative Bestimmung ersparen muß.

Aus der Benzoesäure kann durch Erhitzen mit Calciumoxyd Benzol gewonnen werden, das als solches leicht erkennbar ist.

Kolbe[1]) und Hermann[1]) reduzierten die Benzoesäure mit Natriumamalgam und erhielten aromatisch riechenden Benzylalkohol und Benzoleinsäure. Auch Benzaldehyd gehört zu den charakteristisch riechenden Reduktionsprodukten der Benzoesäure. Um ihn darzustellen, erwärmt man die Benzoesäure vorsichtig mit der anderthalbfachen Menge Oxalsäure, macht mit Calciumhydroxyd alkalisch und trocknet ein.

Von den Substitutionsprodukten, welche mittels Nitrierung aus dem Benzol erzeugt werden können, wollen wir das Benzonitril, die Dinitro- und Diamidobenzoesäure erwähnen. Die Benzonitril-Reaktion hat Lelts für den Nachweis der Benzoesäure empfohlen. Destilliert man die Benzoesäure mit Kaliumsulfocyanid oder erwärmt man mit Salpetersäure, so entstehen außer Benzonitril Schwefelwasserstoff und Kohlensäure[1]). Infolgedessen kann der Schwefelwasserstoff den Geruch des Benzonitrils verdecken.

Beketoff[1]) hat die Benzoesäure durch Halogensubstitution in Benzoylchlorid übergeführt, welches an seinem durchdringenden Geruch leicht erkennbar ist.

In Anilinöl gelöstes Rosanilinchlorhydrat gibt nach Untersuchungen von J. de Brevans[2]) eine Farbenreaktion, mittels derer sich noch 1 mg Benzoesäure nachweisen läßt, wenn man die Benzoesäure 20 Minuten lang mit 0,5 ccm einer 0,2% Rosanilinchlorhydrat enthaltenden Anilinlösung kocht. Anfangs entsteht eine rotbraune, später eine blaue Färbung, schließlich, wenn die Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt und verdünnt wird, entsteht ein in Alkohol löslicher dunkelblauer Niederschlag.

Unter den Verbindungen der Benzoesäure mit Schwermetallen ist die bekannteste das Eisenbenzoat; in der Erzeugung eben dieser Verbindung besteht die Reaktion, welche zum Nachweise der Benzoesäure am allgemeinsten verbreitet ist. Am zweckmäßigsten ist es zur Anstellung der qualitativen Reaktionen, die Benzoesäure durch Sublimation oder Extraktion aus den zu untersuchenden Stoffen abzuscheiden.

---

[1]) Vergl. H. Fehling und C. Hell, Neues Handwörterbuch der Chemie 1871, Bd. I.

[2]) Annal. chim. analyt. 1902, 7, 43; diese Zeitschrift 1902, 5, 685.

Bemerkungen zum qualitativen Nachweise der Benzoesäure.

Mit Rücksicht auf die allgemein bekannte Tatsache, daß die sublimierte Benzoesäure auch in sehr kleinen Mengen aufgefangen und mittels der Eisenchloridreaktion nachgewiesen werden kann, empfehle ich für die qualitative Prüfung nachstehendes Verfahren:

Die Benzoesäure wird durch Ansäuern aus ihren Verbindungen befreit und mit Äther extrahiert; hierauf wird der Äther in einem Wasserbade von 30—40° verdampft, sodann die Schale auf eine Asbestplatte gestellt und die zurückgebliebene Benzoesäure vorsichtig auf Sublimationstemperatur erhitzt; gleichzeitig stellt man ein mit Wasser gefülltes Uhrglas über den Tiegel. Die auf dem Glase haftende sublimierte Benzoesäure wird nun über einen Trichter gehalten, und durch Aufspritzen von heißem Wasser in ein Reagensglas abgespült; darauf wird die Lösung nach Zusatz von 1—2 Tropfen Phenolphthaleinlösung neutralisiert und noch 1 Tropfen $^1/_{10}$ Lauge im Überschuß hinzugegeben. Die schwach alkalische Lösung wird von 1—2 Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung gelb. Zur Kontrolle gibt man die gleiche Menge des erwähnten Reagens in schwach alkalisch gemachtes Wasser, worauf in dieser Probe keine Reaktion entstehen darf, d. h. das Eisenchlorid wird, falls zur Alkalisierung des Wassers und der Benzoesäure die gleiche Menge Lauge verwendet wurde, vermöge seiner sauren Reaktion das Phenolphthalein entfärben.

Das von de Brevans zum Nachweise der Benzoesäure empfohlene Verfahren habe ich mit folgender Abänderung ebenfalls als brauchbar gefunden: Die zu untersuchende Flüssigkeit wird nach der Ansäuerung mit Schwefelsäure mittels Benzols durchgeschüttelt und ein Teil des Benzolextraktes auf dem Wasserbade vom Benzol befreit. Der Rückstand wird mit Rosanilinchlorhydrat enthaltendem Anilinöl ungefähr 10 Minuten lang gekocht und nachher mit 2—3 Tropfen — nicht mehr — verdünnter Salzsäure versetzt, mit Chloroform durchgeschüttelt, worauf das Chloroform sich bei Gegenwart von Benzoesäure dunkelblau färbt.

B. Quantitative Bestimmung der Benzoesäure.

Die Benzoesäure gibt mit Eisenchlorid einen Niederschlag, der auch ihre quantitative Bestimmung ermöglicht, wenn die Benzoesäure nicht in allzu geringer Menge vorhanden ist. Für diesen letzteren Fall empfiehlt E. Mohler[1]) zur kolorimetrischen Untersuchung die Darstellung der Ammoniumsalze der Dinitrobenzoesäure.

Die Trennung der Benzoesäure von der Salicylsäure hat J. Schaap[2]) auf die Löslichkeit ihrer Bromsubstitutionsprodukte gegründet.

Zur Bestimmung der Benzoesäure gibt Hager[3]) folgendes Verfahren an: Die neutrale Benzoesäurelösung wird mit Bleiacetat niedergeschlagen, worauf das Gewicht des Niederschlages, nach vorherigem Auswaschen mit 0,5 % Essigsäure enthaltendem Alkohol auf einen Filter und Trocknung bei 100° C, bestimmt wird. Das Ergebnis der Wägung liefert mit 0,5033 multipliziert Benzoesäureanhydrid oder mit 0,5434 multipliziert krystallisierte Benzoesäure.

Nach Fr. Böckmann[4]) kann die Benzoesäure, wenn man sie mit leicht ver-

---

1) Bull. Soc. Chim. Paris [3] 3, 414; Zeitschr. analyt. Chem. 1897, 36, 202.

2) Nederl. Tijdschr. Pharmac. 1892; Zeitschr. analyt. Chem. 1893, 22, 107.

3) Hager's Untersuchungen II. Aufl. 2, 134.

4) Fr. Böckmann, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden 1884, 1, 271.

dampfbaren Lösungsmitteln extrahiert hat, auch auf acidimetrischem Wege bestimmt werden.

Bemerkungen zur quantitativen Bestimmung der Benzoesäure.

Wenn wir die Benzoesäure ähnlich der Salicylsäure mit einem leicht verdampfbaren Lösungsmittel (etwa Essigäther, Chloroform, Äthyläther, Benzol) isoliert haben, ist bei der quantitativen Bestimmung in Betracht zu ziehen, daß beim Verdunsten des Lösungsmittels auch ein Teil der Benzoesäure verdampfen kann. Dies kann man aber leicht vermeiden, wenn man zum Verdunsten eine möglichst niedrige Temperatur anwendet oder hierbei zur Umwandlung der freien Benzoesäure in das Benzoat einige Tropfen Ammoniak zusetzt; das überschüssige Ammoniak wird dann mit dem Lösungsmittel gleichzeitig entweichen. Die wässerige Lösung des rückständigen Ammoniumbenzoates gibt mit einer verdünnten Bleiacetatlösung einen aus Bleibenzoat bestehenden Niederschlag, dessen Gewicht man nach dem Abfiltrieren, Waschen und Trocknen bestimmt[1]).

Diese Reaktion liefert schon bei sehr geringen Mengen von Benzoesäure ein positives Ergebnis, sie ist aber mit basischer Bleiacetatlösung nicht durchführbar. Die titrimetrische Bestimmung der Benzoesäure mit alkoholischer Natronlauge unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator liefert genügend gute Ergebnisse, wie nachfolgende Versuche ergeben:

Tabelle VIII.

Benzoesäure angewendet	3	5	5	10	15 mg
„ gefunden	3,02	5,03	4,53	9,56	14,6 „

Die Benzoesäure wurde ebenso wie bei der Bestimmung der Salicylsäure aus einer abgemessenen Menge der zu untersuchenden Substanz nach dem Ansäuren mit Schwefelsäure extrahiert, wozu ich Benzol verwendete, das Benzoesäure erheblich besser löst, als Petroleumäther. Bei Zimmertemperatur lösen sich nämlich in Benzol ungefähr 4 % Benzoesäure, wohingegen sich mit Petroläther nur eine 1 %-ige Lösung herstellen läßt. Die durch Petroläther bewirkte Extraktion ist aber auch dann sehr unbefriedigend, wenn es sich um viel geringere Mengen handelt, wie nachfolgende Ergebnisse zeigen:

Tabelle IX.

Untersuchte Substanz	Benzoesäure Zugesetzt	Benzoesäure Gefunden	
10 ccm Weichselkirschensaft	25 mg	15,1 mg	= 60,4 %
10 „ Pfirsichsaft	25 „	14,0 „	= 56,0 „
50 „ Rotwein	25 „	13,25 „	= 53,0 „
50 „ Weißwein	25 „	14,5 „	= 58,0 „
50 „ Bier	25 „	22,9 „	= 91,6 „
30 „ Milch	25 „	9,7 „	= 38,8 „

In dieser Versuchsreihe konnte also nur aus dem Bier die Benzoesäure in befriedigender Weise ausgezogen werden.

Viel bessere Ergebnisse liefert hingegen die Extraktion, wenn Petroläther, mit der gleichen oder mit der doppelten Menge Benzol gemischt, als Lösungsmittel verwendet wird, wie nachstehende Versuche zeigen:

[1]) Hager's Untersuchungen II. Aufl. 2, 135.

Tabelle X.

a) Gemisch von 1 Teil Petroläther + 1 Teil Benzol.

Untersuchte Substanz	Benzoesäure zugesetzt	gefunden		
30 ccm Weißwein	25 mg	22,8 mg	=	89,2 %
30 „ Rotwein	25 „	20,8 „	=	83,2 „
30 „ Bier	25 „	31,3 „	=	125,2 „
30 „ Milch	25 „	14,5 „	=	58,0 „

b) Gemisch von 1 Teil Petroläther + 2 Teilen Benzol.

Untersuchte Substanz	Benzoesäure zugesetzt	gefunden		
30 ccm Weißwein	25 mg	24,1 mg	=	96,4 %
30 „ Rotwein	25 „	23,5 „	=	94,0 „
30 „ Bier	25 „	36,1 „	=	144,4 „
30 „ Milch	25 „	21,7 „	=	86,8 „

Dickflüssige Substanzen müssen vor der Extraktion verdünnt werden. Aus fetthaltigen Substanzen kann die Benzoesäure gerade wie die Salicylsäure zunächst mit einer verdünnten Sodalösung extrahiert und nach erfolgter Ansäuerung in einem zugestöpselten Cylinder mit einer bekannten Menge Benzol ausgeschüttelt werden. Zu einem aliquoten Teil der Benzollösung setzt man sodann 1—2 Tropfen Phenolphthalein hinzu und titriert die Benzoesäure mit $^{1}/_{10}$ N.-Kalilauge, von der 1 ccm 0,0122 g Benzoesäure entspricht. Auf diese Weise wurden z. B. 10 ccm Weichselkirschensaft, welcher 50 mg Benzoesäure enthielt, nach der Ansäuerung mit 10 ccm Schwefelsäure auf 30 ccm verdünnt und in einem verschlossenen Cylinder mit 50 ccm Benzol durchschüttelt. Dann versetzte ich die Emulsion mit einigen Tropfen Alkohol und, nachdem die Flüssigkeit klar geworden war, wurde in der Hälfte der Benzollösung die Benzoesäure titriert und so 22,1 mg Benzoesäure gefunden. Aus Pfirsichsaft wurde 23,5 mg statt 25 mg extrahiert.

Die Extraktion der Benzoesäure mit Benzol in dem Perforierapparat von Gadamer lieferte noch günstigere Ergebnisse, indem z. B. aus einer 50 mg Benzoesäure enthaltenden wässerigen Lösung in 6 Stunden 48,1 mg Benzoesäure extrahiert werden konnten, und aus 20 ccm Weichselkirschensaft, dem 20 mg Benzoesäure zugesetzt waren, wurden in 12 Stunden 19,5 mg Benzoesäure erhalten.

Einige weitere Untersuchungsergebnisse sind aus nachfolgender Tabelle ersichtlich:

Tabelle XI.

Untersuchte Substanz	Dauer der Extraktion	Benzoesäure zugesetzt	gefunden		
30 ccm Weißwein	12 Stunden	25 mg	24,1 mg	=	96,4 %
30 „ Rotwein	desgl.	25 „	24,0 „	=	96,0 „
30 „ Bier	desgl.	25 „	37,35 „	=	149,4 „
30 „ Milch	desgl.	25 „	25,3 „	=	101,2 „
30 „ Weißwein	24 Stunden	25 „	26,5 „	=	106,0 „
30 „ Rotwein	desgl.	25 „	27,0 „	=	108,0 „
30 „ Bier	desgl.	25 „	37,6 „	=	150,4 „
30 „ Milch	desgl.	25 „	27,7 „	=	110,8 „

Die Benzoesäure kann auch mit Silbernitrat gefällt werden, doch steht diese Reaktion der vorher besprochenen an Empfindlichkeit bedeutend nach.

Der durch Mercuronitrat erzeugte Niederschlag löst sich im Reagensüberschusse auf, weshalb diese Reaktion für die quantitative Bestimmung nicht verwendbar ist.

Über den Nachweis von Formaldehyd.

Von

Mag. pharmac., stud. med. **Franz v. Fillinger.**

Mitteilung aus dem Hygienischen Institute der Universität Budapest.
(Direktor: Prof. Dr. L. v. Liebermann.)

Die schöne und scharfe Reaktion zum Nachweis von Formaldehyd, welche O. Hehner[1]) zunächst zur Verwendung bei Milch angegeben hat, scheint trotz der alsbald nach ihrer Veröffentlichung erfolgten Empfehlung durch K. Farnsteiner sowie durch Richmond und Boselly[2]) nicht jene allgemeine Verbreitung gefunden zu haben und jenes Vertrauen zu genießen, welche sie, unserer Ansicht nach, verdient. Manche Bücher erwähnen sie gar nicht, andere nur nebenbei.

Unseres Wissens ist gegen diese Reaktion — Unterschichten der Milch oder einer anderen, Eiweißkörper enthaltenden Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure, wobei bei Anwesenheit von Formaldehyd ein intensiv violett-blauer Ring entsteht, beim Durchschütteln eine ebenso gefärbte Lösung — nichts Erhebliches eingewendet worden; denn daß zum Zustandekommen der Reaktion eine Spur eines Ferrisalzes oder etwas Eisenoxyd enthaltende Schwefelsäure gehört, daß sie also mit eisenoxydfreier nicht gelingt, wie N. Leonard und Metcalfe Smith[3]) gefunden haben, ist nur ein wichtiges Detail und ebenso wenig kann es der Reaktion zum Nachteile gereichen, wenn angegeben wird, daß sie nur mit entsprechend verdünnten Formaldehydlösungen gelingt.

Auffallend ist jedoch eine Angabe, welche sich in dem soeben angeführten Referate findet. Leonard und Smith haben nämlich versucht, die konzentrierte Schwefelsänre durch etwas eisenoxydhaltige konzentrierte Salzsäure zu ersetzen und haben beim Erhitzen (langsamer bei gewöhnlicher Temperatur) ähnliche Färbung erhalten. Sie glauben, daß beide Reaktionen identisch sind und vielleicht auf Wasserentziehung beruhen. Zu dieser Reaktion bemerkt nun W. W. Fischer, daß sie auch bei Anwesenheit von Borsäure in der Milch (ohne Formaldehyd) gelingt. Demzufolge wäre sie also nicht charakteristisch für Formaldehyd.

Unsere Versuche haben sich zunächst mit der Prüfung dieser Angabe befaßt und zu negativen Ergebnissen geführt. Verschiedene Milchproben wurden mit 2, 1, 0,5, 0,1 und 0,01 % Borsäure versetzt und sowohl nach Hehner mit konzentrierter Schwefelsäure, als auch nach Leonard und Smith mit konzentrierter Salzsäure, mit und ohne Zusatz von Eisenchlorid (1 Tropfen 5 %-ige Ferrichloridlösung zu 10 ccm Flüssigkeit) geprüft. In keinem Falle gelang es, eine Reaktion zu erhalten, welche mit der Formaldehydreaktion verwechselt werden könnte. Nur soviel konnte auch hier festgestellt werden, daß borsäurehaltige Milch, welche längere Zeit (8 Tage lang) gestanden hatte, nach Leonard und Smith mit konzentrierter Salzsäure behandelt, nach dem Knochen eine schwache, schmutzig-violette Färbung annahm, die jedoch in Braun übergeht.

---

[1]) Analyst 1896, **21**, 94—97; Chem. Zentrbl. 1896, I, 1145.

[2]) Jahresbericht über die Fortschritte und Leistungen auf dem Gebiete der Hygiene. 1896, 177.

[3]) Analyst 1899, **24**, 86; diese Zeitschrift 1899, **2**, 899.

Nun wollten wir durch einige Versuche zunächst feststellen, ob die in Rede stehende Reaktion als für Formaldehyd charakteristisch angesehen werden kann, oder ob sie eine allgemeine Aldehydreaktion ist.

Zu diesen Versuchen dienten: Acetaldehyd, Paraldehyd, Propylaldehyd, Valeraldehyd, Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Zimtaldehyd und Furfurol, sämtlich aus der Fabrik von Kahlbaum bezogen. Es wurde ihr Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure und Eisenchlorid allein, dann bei Zusatz von Eiweiß oder Pepton festgestellt, denn es ist ja bekannt, daß zum Zustandekommen der Formaldehydreaktion die Gegenwart eines Eiweißkörpers notwendig ist.

Die Prüfungen wurden in der Weise ausgeführt, daß je 10 ccm der betreffenden aldehydhaltigen Flüssigkeiten mit einem Tropfen einer 5 %-igen Eisenchloridlösung versetzt, mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet wurden. Bei den Versuchen mit Eiweißkörpern bezw. Pepton wurden die 10 ccm aldehydhaltiger Flüssigkeit vorher mit je 0,5 ccm einer 1 %-igen Eiereiweiß- bezw. Peptonlösung versetzt. Zunächst wurde immer die Färbung der entstehenden Ringe beobachtet, dann wurde durchgeschüttelt und die Farbe der ganzen Flüssigkeit festgestellt. Ohne Eiweiß oder Pepton geben sämtliche geprüften Aldehyde, auch Formaldehyd, gelbe bis bräunlichgelbe, einige rotbraune oder auch braune Färbungen. Bei Gegenwart von Eiweiß oder Pepton gibt nur Formaldehyd einen violettblauen Ring und nach dem Durchschütteln eine violettblaue, bei sehr geringen Mengen eine rötlichviolette Lösung, deren Farbe sich sehr lange hält. Alle übrigen oben aufgezählten Aldehyde geben rotbraune, braune, gelbbraune, gelbe, einige auch grünlichbraune Färbungen.

Die Reaktion ist also keine allgemeine Aldehydreaktion, sondern sie kommt von den hier geprüften Aldehyden nur dem Formaldehyd zu.

Aber auch noch eine Reihe anderer Verbindungen, zum Teil solche, welche auch als Konservierungs- und Desinfektionsmittel eine Rolle spielen, wurden in dieser Richtung geprüft, nämlich ob sie bei Gegenwart eines Eiweißkörpers (oder Peptons) mit Eisenchlorid und konzentrierter Schwefelsäure eine der Formaldehydreaktion ähnliche Färbung geben.

Geprüft wurden 2, 1, 0,5, 0,1 und 0,01 %-ige Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd, Ameisensäure und Aceton. Ferner von aromatischen Kohlenwasserstoffen Benzol, Toluol, Xylol, Naphtalin und Pyridin; von Phenolen Karbolsäure, Kresol, Guajacol, Resorcin, Pyrogallol und Naphtol; von aromatischen Säuren und Oxysäuren Benzoesäure, Gerbsäure, Salicylsäure, Sulfosalicylsäure; von Amidoverbindungen Tyrosin, Diphenylamin, Meta-phenylendiamin. Sämtliche vorgenannten Verbindungen gaben die mit Formaldehyd eintretende Violettfärbung nicht.

Bei Guajacol beobachtet man eine vorübergehende bläuliche Färbung, diese geht aber rasch in Braun über. Diphenylamin enthaltende Lösungen werden, wie bekannt, schon beim Zusatz von Eisenchlorid bläulich. Diese Färbung schlägt aber rasch ins grünliche über, während wie schon erwähnt, die durchgeschüttelte formaldehydhaltige Lösung viele Stunden lang violett oder rotviolett bleibt.

Das Ergebnis sämtlicher oben erwähnten Versuche ist also das, daß wir weiter keinen Stoff gefunden haben, der unter den mitgeteilten Versuchsbedingungen eine der Formaldehyd-Reaktion ähnliche

Färbung gibt. Die Reaktion muß also, solange kein solcher Stoff gefunden wird, als charakteristisch für Formaldehyd angesehen werden[1]).

Weiter interessierte uns die Frage, wie die Reaktion zustande kommt und welche Verbindungen sich an ihr beteiligen.

Es wurde schon öfters erwähnt, daß die Gegenwart von Eiweiß oder Pepton notwendig ist. Von den Spaltungsprodukten der Eiweißkörper spielen diejenigen die wichtigste Rolle, welche die Indolgruppe enthalten. Eine indolhaltige Lösung ($^1/_2$ %-ig) gibt mit Formaldehyd und eisenoxydhaltiger konzentrierter Schwefelsäure eine lebhaft violette Färbung. Methylindol (Skatol) eine bräunliche Färbung, jedoch mit deutlicher Beimengung von Violett. Andere Eiweißkerne wie Glykokoll, Leucin, Tyrosin, die wir geprüft haben, geben die Reaktion nicht. Formaldehyd scheint also seine bekannte kondensierende Wirkung — unter Bildung eines violetten Farbstoffes — vorzüglich auf Indol oder Indolabkömmlinge auszuüben.

Hiermit steht die von Hehner beobachtete Tatsache in Übereinstimmung, daß bei dieser Reaktion die Eiweißkörper nicht durch Leim (Gelatine) ersetzt werden können. Letzterer gibt bei seiner Zersetzung bekanntlich weder Indol noch Skatol. Formaldehyd wirkt zwar auch auf andere aromatische Verbindungen farbstoffbildend, aber die stark violette Färbung wurde nur bei Indol beobachtet; sie scheint also zu der Pyrrolgruppe in Beziehung zu stehen. Schwach violette Färbungen geben auch Benzol, Toluol sowie einige andere Benzolabkömmlinge; schwächere oder stärkere Purpurfarbe wurde bei Xylol, Kresol und Resorcin beobachtet. Andere aromatische Verbindungen geben wieder andere Färbungen, z. B. Phenol eine kermesrote, Naphtalin und Naphtol ein schmutziges Grün.

Vorteilhafte Versuchsbedingungen.

Es ist nicht gleichgültig, ob die zu prüfende Flüssigkeit viel oder wenig Eiweißkörper enthält; auch zu viel Eisenchlorid ist nicht vorteilhaft. Sehr gut gelingt die Reaktion, wenn man zu 100 ccm Lösung, welche weniger als 0,5 % — am besten 0,4—0,1 % — Eiweiß enthält, 10 Tropfen einer 5 %-igen Eisenchloridlösung hinzusetzt. Von einem solchen Gemisch nimmt man eine beliebige Menge — 5 oder 10 ccm — und unterschichtet sie in einem Reagensrohr mit ebensoviel konzentrierter Schwefelsäure. An der Berührungsstelle entsteht zunächst ein violettblauer Ring. Nach sanftem Durchschütteln färbt sich zunächst die obere Schicht, dann, wenn nicht zu viel fremde Substanzen zugegen sind, die ganze Flüssigkeit ebenso. Bei sehr wenig Formaldehyd ist die Färbung rötlichviolett. Sie hält sich, wie schon früher erwähnt, viele Stunden lang. Es scheint ziemlich gleichgültig zu sein, welchen Eiweißkörper man zur Reaktion verwendet, doch eignet sich für die Praxis, wegen seiner Löslichkeit, am besten das Pepton (Witte-Pepton), wenn man in sonst eiweißfreien Lösungen, z. B. in Destillaten Formaldehyd nachweisen will.

Allzu konzentrierte Formaldehydlösungen sollen nicht angewendet werden. Solche müssen entsprechend verdünnt werden. Bei der Untersuchung von Nahrungsmitteln dürfte aber ein solcher Fall nicht leicht vorkommen.

[1]) Wir können uns also der gegenteiligen und durch Versuche nicht gestützten Behauptung von Walter Friese (Arbeiten aus dem Kgl. Hygienischen Institut zu Dresden 2, 109) nicht anschließen.

Anwendung und Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion bei verschiedenen Nahrungsmitteln.

a) Milch.

Man kann die Reaktion ohne weitere Vorbereitung ausführen, empfindlicher wird sie aber, wenn man die Milch (unter Zusatz von Phosphorsäure) destilliert und das Destillat prüft. Liefert also die direkte Prüfung ein negatives Ergebnis, so empfiehlt es sich, auch noch das Destillat zu prüfen.

1. Direkte Prüfung. Die Milch wird zehnfach verdünnt. Man nimmt dann 10 ccm, versetzt diese mit einem Tropfen einer 5 %-igen Ferrichlorid-Lösung und unterschichtet vorsichtig mit ebensoviel konzentrierter Schwefelsäure. Beim Vorhandensein von Formaldehyd entsteht an der Berührungsstelle ein violettblauer Ring, der allmählich stärker wird. Beim Schütteln färbt sich die ganze obere Schicht violett oder rötlichviolett, die untere braun. (Einwirkung der Schwefelsäure auf die übrigen Milchbestandteile.)

Zur Feststellung der Reaktionsgrenzen wurden Milchproben mit verschiedenen Formaldehydmengen versetzt. Die Ergebnisse dieser Versuche finden sich in der nachfolgenden Tabelle:

Versuch No.	Angewendete Menge Milch	Zugesetzt		Reaktion
		käufliches Formalin	entsprechend Formaldehyd	
I	50 ccm	10 %	4,0 %	Gut wahrnehmbar
	„ „	8 „	3,2 „	„ „
	„ „	6 „	2,4 „	„ „
	„ „	5 „	2,0 „	„ „
	„ „	4 „	1,6 „	„ „
	„ „	3 „	1,2 „	Grenze; verdünnter ist die Reaktion schärfer
	„ „	2 „	0,8 „	stark
II	50 ccm	1,0 %	0,40 %	stark
	„ „	0,8 „	0,32 „	„
	„ „	0,6 „	0,24 „	„
	„ „	0,4 „	0,16 „	„
	„ „	0,2 „	0,08 „	„
III	50 ccm	0,10 %	0,040 %	stark
	„ „	0,08 „	0,032 „	die Farbe des Ringes wird blasser
	„ „	0,06 „	0,024 „	
	„ „	0,04 „	0,016 „	
	„ „	0,02 „	0,008 „	
	„ „	0,01 „	0,004 „	Grenze
	„ „	0,008 „	0,0032 „	nur eine Rotfärbung
	„ „	0,006 „	0,0024 „	
	„ „	0,004 „	0,0016 „	
	„ „	0,002 „	0,0008 „	

2. Prüfung des Destillates. 50 ccm Milch werden mit ebensoviel 20 %-iger Phosphorsäure versetzt und die Mischung bis etwa zur Hälfte abdestilliert. Das Destillat (etwa 35 ccm) versetzt man mit etwa einem Decigramm Witte-Pepton und zu 10 ccm dieser Lösung gibt man einen Tropfen 5 %-iger Ferrichloridlösung und unterschichtet vorsichtig mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Es entsteht ein violettblauer Ring und beim Durchschütteln eine ebenso gefärbte oder, bei sehr geringen Mengen an Formaldehyd, eine rötlichviolette Lösung.

Zur Feststellung der Empfindlichkeit der Reaktion wurden Versuche mit Milchproben von in der nachfolgenden Tabelle angeführtem Formaldehydgehalt ausgeführt:

Versuch No.	Angewendete Menge Milch	Zugesetzt: käufliches Formalin	Zugesetzt: entsprechend Formaldehyd	Reaktion
I	50 ccm	0,010 %	0,0040 %	Deutlich
	" "	0,008 "	0,0032 "	gut wahrnehmbar, jedoch schwächer werdend
	" "	0,006 "	0,0024 "	
	" "	0,004 "	0,0016 "	
	" "	0,002 "	0,0008 "	
II	50 ccm	0,0010 %	0,00040 %	nur eine Rotfärbung
	" "	0,0008 "	0,00032 "	
	" "	0,0006 "	0,00024 "	
	" "	0,0004 "	0,00016 "	
	" "	0,0002 "	0,00008 "	

b) Butter.

Die Butter wird bei möglichst niedriger Temperatur — zur Vermeidung eines Verlustes an Formaldehyd nötigenfalls am Rückflußkühler — mit einer entsprechenden Menge Wasser geschmolzen. Der in die wässerige Lösung übergangene Formaldehyd wird auf oben mitgeteilte Weise erkannt.

c) Fleisch.

Fein gehacktes Fleisch wurde mit Formalin innig gemengt und zwei Tage lang stehen gelassen. Hierauf wurde die Masse mit dem gleichen Gewicht 20 %-iger Phosphorsäure gemischt und destilliert, bis das Destillat etwa die Hälfte des Gesamtgewichtes betrug. Das Destillat wurde nun auf die oben beschriebene Weise auf Formaldehyd geprüft.

Die Ergebnisse finden sich in der nachfolgenden Tabelle:

Versuch No.	Angewendete Menge Fleisch	Zugesetzt käufliches Formalin	Zugesetzt entsprechend Formaldehyd	Reaktion
I	50 g	10 %	4,0 %	Sehr gut wahrnehmbar
	" "	8 "	3,2 "	
	" "	6 "	2,4 "	
	" "	4 "	1,6 "	
	" "	2 "	0,8 "	
II	50 g	1,0 %	0,40 %	desgl.
	" "	0,8 "	0,32 "	
	" "	0,6 "	0,24 "	
	" "	0,4 "	0,16 "	
	" "	0,2 "	0,08 "	
III	50 g	0,10 %	0,040 %	desgl.
	" "	0,08 "	0,032 "	
	" "	0,06 "	0,024 "	
	" "	0,04 "	0,016 "	wird schwächer
	" "	0,02 "	0,008 "	kaum sichtbar

Nachweis von eiweißartigen Körpern mittels Formaldehyds.

Von

L. v. Liebermann.

Der Umstand, daß der Nachweis von Formaldehyd mit etwas Eisenoxyd enthaltender konzentrierter Schwefelsäure nur bei Gegenwart eines eiweißartigen Körpers gelingt[1]), hat den Gedanken nahegelegt, die Reaktion mit Formaldehyd zum Nachweis von Eiweißkörpern zu verwenden. In der Tat erweist sie sich als recht empfindlich, wenn man ungefärbte Lösungen zur Verfügung hat.

Man versetzt etwa 5 ccm der zu prüfenden Lösung mit je einem Tropfen käuflicher Formalinlösung (etwa 40 % Formaldehyd enthaltend) und einer sehr verdünnten, licht strohgelben Ferrichloridlösung und unterschichtet mit etwa 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Es entsteht ein violettblauer Ring, oder bei sehr wenig Eiweiß nach dem Durchschütteln eine rötlich-violette Flüssigkeit.

1 mg Eiereiweiß oder Albumose (Witte-Pepton), aschefrei berechnet, in 10 ccm destilliertem Wasser gibt die Reaktion noch sehr gut, aber sie ist auch noch zu erkennen, wenn nur 0,2 mg Eiweiß vorhanden sind, also in einer Verdünnung von 1 : 50000.

Diese Reaktion gehört also in die Gruppe der übrigen Aldehydreaktionen auf Eiweiß, zu denen auch die von Reichl mit Benzaldehyd zu zählen ist.

[1]) Vergl. die vorstehende Mitteilung von Fr. v. Fillinger.

Über das Verhalten von metallischem Aluminium in Berührung mit Milch, Wein und einigen Salzlösungen.

Von

Mag. pharm., stud. med. **Franz v. Fillinger.**

Mitteilung aus dem Hygienischen Institut der Universität Budapest.
(Direktor: Prof. Dr. L. v. Liebermann.)

Über Feldflaschen und Kochgeschirre aus Aluminium haben im Auftrage des Kgl. Preussischen Kriegsministeriums Stabsarzt Dr. Plagge und Chemiker Georg Lebbin im hygienisch-chemischen Laboratorium des Kgl. Friedrich-Wilhelms-Institutes zu Berlin ausgedehnte Untersuchungen angestellt und im Jahre 1893 veröffentlicht[1]. Diese Versuche haben für eine Reihe von Getränken und Flüssigkeiten bezw. Speisen nachgewiesen, daß vom sanitären Standpunkte Bedenken gegen die Verwendung von Trink- und Kochgeschirren aus Aluminium nicht vorhanden sind.

Da in einem bestimmten Falle die Frage aufgeworfen wurde, ob Verschlüsse aus Aluminium (Aluminium-Stöpsel) bei Milch — besonders Kindermilch — als unbedenklich zu betrachten seien, schien es wünschenswert, jene oben erwähnten Versuche durch solche mit Milch zu ergänzen und bei dieser Gelegenheit noch einige andere Flüssigkeiten wie Wein, ferner einige Mineralwässer und Salzlösungen in die Versuche einzubeziehen.

Zu diesen Versuchen wurden Aluminiumbleche von 6,5 cm Länge, 3,2 cm Breite und 1,5mm Dicke verwendet. In jedes Blech wurde ein kleines Loch gemacht, durch das ein Seidenfaden gezogen wurde, mit dessen Hilfe es in der Flüssigkeit, welche sich in einem Becherglase befand, an einem über den Rand gelegten Stäbchen schwebend erhalten wurde, sodaß beide Flächen des Bleches, also 41,6 qcm mit der Flüssigkeit in Berührung standen. Es wurden stets 200 ccm Flüssigkeit verwendet. Jede Flüssigkeit wurde mit einem solchen vorher gewogenen Aluminium-Bleche eine halbe Stunde gekocht. Nach dem Kochen wurde das Blech sorgfältig mit destilliertem Wasser, Alkohol und Äther abgespült, getrocknet, wieder gewogen und auf diese Weise ein etwaiger Gewichtsverlust bestimmt. Wir erhielten bei diesen Versuchen nachstehende Ergebnisse:

I. Frische Milch.

Mit solcher wurden 3 Versuche angestellt. Nach halbstündigem Kochen waren auf den Aluminiumblechstücken weißliche Flecken zu sehen, die nur beim Waschen mit 0,5 %-iger Sodalösung entfernt werden konnten. Die nachher wieder mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschenen und dann getrockneten Bleche von 1,1790, 1,1818 und 1,1638 g Gewicht hatten nicht die geringste Gewichtsveränderung erfahren.

Milch löst also keine nachweisbaren Mengen von Aluminium

II. Serum von gesäuerter Milch.

Von verschieden lange Zeit gestandenen Milchproben (sauere Milch) wurde das Serum abfiltriert, in jeder Serumprobe die Säure mit N.-Natronlauge bestimmt. Die

[1] Plagge und Lebbin, Über Feldflaschen und Kochgeschirre aus Aluminium. Berlin 1893. Verlag von Aug. Hirschwald.

sauren Sera wurden in derselben Weise wie bei den vorstehenden Versuchen mit Aluminiumscheiben gekocht.

Serum I: Säuregehalt = 5,8 ccm Normalsäure in 100 ccm. Das Gewicht des Aluminiumbleches (1,1588 g) war nach dem Kochen unverändert.

Serum II: Säuregehalt = 6,6 ccm Normalsäure in 100 ccm. Das Gewicht des Bleches (1,1590 g) war nach dem Kochen unverändert.

Serum III: Säuregehalt = 7,4 ccm Normalsäure in 100 ccm. Das Gewicht des Bleches betrug vor dem Kochen 1,1674 g und nach demselben 1,1672 g. Der Verlust betrug also 0,0002 g. Serum von saurer Milch löst also nur dann Spuren von Aluminium, wenn der Säuregrad schon verhältnismäßig bedeutend geworden ist.

III. Wein.

Beim Kochen eines Aluminiumbleches mit Weißwein, dessen Säuregehalt 8,4 ccm Normalsäure in 100 ccm entsprach, blieb das Gewicht des Aluminiumbleches (1,1586 g) unverändert.

Beim Kochen eines Aluminiumbleches mit Rotwein, dessen Säuregehalt 10 ccm Normalsäure in 100 ccm entsprach, blieb das Blechgewicht (1,1614 g) unverändert. Aluminium wurde also weder von Weiß- noch von Rotwein angegriffen.

IV. Verschiedene 1/10 N.-Salzlösungen.

1/10 N.-Lösungen von Chlornatrium, Jodkalium, Natriumsilicat (Na_2SiO_3), Kaliumsulfat (K_2SO_4), Magnesiumchlorid ($MgCl_2$) und Calciumsilicat ($CaSiO_3$) greifen unter den bekannten Versuchsbedingungen das Aluminium nicht an. Die Gewichte der Bleche waren unverändert geblieben.

1/10 N.-Natriumbicarbonat-Lösung. Beim Kochen entwich Kohlensäure; es betrug das Gewicht des Aluminiumbleches

vor dem Kochen	=	1,1848 g
nach „ „	=	1,0968 g
also der Verlust	=	0,0880 g

Natriumbicarbonat löst also beträchtliche Mengen Aluminium.

1/10 N.-Magnesiumsulfat-Lösung. Nach dem Kochen mit einer solchen Lösung findet eine Gewichtsvermehrung des Bleches statt; denn es wog das Aluminiumblech

nach dem Kochen	=	1,1476 g
vor „ „	=	1,1470 g
also die Zunahme	=	0,0006 g

Das Blech war mit einem dünnen irisierenden Häutchen überzogen.

1/10 N.-Calciumchlorid-Lösung. Es betrug das Gewicht des Aluminiumbleches

nach dem Kochen	=	1,1570 g
vor „ „	=	1,1556 g
also die Zunahme	=	0,0014 g

Gipswasser. Das Gewicht des Aluminiumbleches betrug

nach dem Kochen	=	1,2266 g
vor „ „	=	1,2257 g
also die Zunahme	=	0,0009 g

Calciumchlorid, Calciumsulfat und Magnesiumsulfat vermehren also das Gewicht des Bleches. Es ist dieses wahrscheinlich auf die Bildung der entsprechenden Silicate zurückzuführen. Unser Aluminium enthielt neben Spuren von Eisen beträchtliche Mengen von Kieselsäure.

V. Mineralwässer.

Nach diesen Erfahrungen läßt sich erwarten, daß Mineralwässer, welche beträchtliche Mengen von Alkalicarbonaten enthalten, beim Kochen etwas Aluminium lösen werden, daß aber an Calciumsalzen, sowie an Magnesiumsulfat reiche Wässer beim Kochen an metallisches Aluminium etwas abgeben, d. h. dessen Gewicht vermehren werden.

Dies war in der Tat der Fall.

Bei einem Versuche mit Bikszáder-Wasser, welches nach einer Analyse von Lengyel in 1000 Gewichtsteilen als Hauptbestandteil 6,027 g Natriumbicarbonat und neben 2,3058 g Chlornatrium nur geringe Mengen anderer Salze, insbesondere wenig Calcium- und Magnesium-Salze enthält, betrug der Gewichtsverlust eines Aluminiumbleches von 1,1590 g nach halbstündigem Kochen 0,0120 g, während ein Aluminiumblech beim Kochen in Apenta-Bitterwasser, das bekanntlich keine Alkalicarbonate, wohl aber neben anderen Salzen bedeutende Mengen von Magnesiumsulfat, Natriumsulfat und außerdem Calciumsulfat enthält, bei einem Anfangsgewicht von 1,2174 g, eine Gewichtsvermehrung um 0,0070 g aufwies.

Als in hygienischer Beziehung hervorzuhebendes Resultat der mitgeteilten Versuche ergibt sich also die Bestätigung der Beobachtung von Plagge und Lebbin, sowie die Tatsache, daß metallisches Aluminium auch in Berührung mit Milch, selbst dann, wenn diese schon sauer geworden ist, ganz unbedenklich ist.

Beitrag zur Bestimmung der Backfähigkeit der Mehle.

Von

Dr. Martin Renner.

Mitteilung aus dem Hygienischen Institut der Universität Budapest.
(Direktor: Prof. L. v. Liebermann.)

Die Prüfung der Mehle auf Backfähigkeit geschieht bekanntlich auf zweierlei Weise: Es wird entweder das Mehl bezw. der Teig selbst, oder der ausgewaschene Kleber untersucht.

Da die Backfähigkeit der Weizenmehle in erster Linie von der Beschaffenheit des Klebers abhängt, hat Professor L. v. Liebermann schon vor längerer Zeit ein Verfahren angegeben und in dieser Zeitschrift veröffentlicht[1]), welches

[1]) Diese Zeitschrift 1901, 4, 1009.

gestattet, die wichtigste Eigenschaft des Klebers, nämlich seine Dehnbarkeit, zahlenmässig festzustellen, mithin aber auch die Backfähigkeit verschiedener Mehle miteinander zu vergleichen. Soviel uns bekannt, hat das Verfahren bisher keine Nachprüfung erfahren und aus diesem Grunde entschloß ich mich zu der vorliegenden Arbeit.

Zunächst wollte ich feststellen, ob das Verfahren Ergebnisse liefert, welche mit der Einteilung der Mehle seitens einer hierzu berufenen Körperschaft, der Mehlbeurteilungs-Kommission der hiesigen Börse, übereinstimmen; dann aber wollte ich auch prüfen, ob das nach diesem Verfahren festgestellte Ausdehnungsvermögen des Klebers tatsächlich als ein Maß für die Backfähigkeit der Mehle, d. h. für die Dehnbarkeit des Teiges selbst, gelten kann.

Das Material zu diesen Versuchen — die amtlich klassifizierten Mehlproben — verdanke ich der Güte des Herrn J. Simon, Präsident der oben erwähnten Kommission.

Die mir zur Verfügung gestellten Muster waren folgende:

1. Weiße Walzenmehle (börsenmäßige Bezeichnung: Weißes Mahlgut 0—8).

2. Zwischen Steinen fein gemahlene Mehle (börsenmäßige Bezeichnung: g [griffig] 0—2).

3. Zwischen Steinen grob gemahlene Mehle (börsenmäßige Bezeichnung: gg [grob gemahlen] 0—4).

Die Zahlen von 0 aufwärts bedeuten Abnahme der Feinheit. Je feiner das Mehl ist, um so weißer ist es; Mehlproben mit höheren Zahlen sind dunkeler gefärbt. Unsere Kunstmühlen erzeugen meist weiße Walzenmehle, von denen die Nummern 0—6 diejenigen sind, welche als menschliche Nahrungsmittel verwendet werden. No. 8 dient meist als Futtermittel, No. 7 wird zu Mischungen verwendet. Die Ergebnisse meiner genau nach den Vorschriften der oben zitierten Liebermann'schen Arbeit ausgeführten Versuche mit diesen amtlichen Mehlproben, die sofort nach ihrem Eintreffen in Arbeit genommen wurden, — längeres Stehen ist wegen leicht eintretender Veränderungen des Mehles bezw. des Klebers unzulässig — sind in den folgenden beiden Tabellen zusammengestellt. Die erste bezieht sich auf die weißen Walzenmehle, die zweite auf die sogenannten griffigen und grobgemahlenen Mehle, g und gg.

Die erste Horizontalreihe gibt die amtliche Nummerierung, die zweite das Gewicht des feuchten Klebers aus 100 g Mehl; die dritte das Volumen des nach v. Liebermann aus 20 g Mehl ausgewaschenen und erhitzten Klebers in Kubikzentimetern; die vierte die Liebermannsche Wertzahl.

Tabelle 1.

	Weiße Walzenmehle										
No.	0	1	2	3	4	5	6	7	$7^1/_2$	$7^3/_4$	8
Gewicht des feuchten Klebers %	31,5	31,2	31,2	31,2	31,5	31,2	31,5	31,2	24,7	wechselnd	0
Volumen des erhitzten Klebers ccm	62	69	69	77	77	46	46	31	15	0	0
Liebermann'sche Wertzahl	17,7	19,7	19,7	22,0	22,0	13,1	13,1	8,8	4,3	0	0

Tabelle II.

No.	Griffige Mehle (g) 0	1	2	Grobgemahlene Mehle (gg) 0	1	2	3	4
Gewicht des feuchten Klebers % .	37,2	38,6	39,3	37,2	40,5	43,7	44,2	44,8
Volumen des erhitzten Klebers ccm	123	123	153	123	138	153	169	169
Liebermann'sche Wertzahl . .	35,1	35,1	43,6	35,1	39,3	43,6	48,2	48,2

Bevor ich zur Besprechung vorstehender Ergebnisse übergehe, möchte ich erwähnen, daß der Kleber der feineren Mehlsorten hell, strohgelb gefärbt und elastisch ist. Die höheren Nummern geben bräunlich gefärbte Kleber von geringerer Dehnbarkeit und Elastizität, aber größerer Dichtigkeit.

Tabelle I läßt erkennen, daß der Klebergehalt der weißen Mehle von 0—7 nahezu gleich ist (31,2—31,5). Von da ab wird die Ausbeute immer geringer, weil der Kleber zerbröckelt. So habe ich aus No. 7³/₄ kaum, aus No. 8 überhaupt keinen zusammenhaltenden Kleber erhalten können.

Das Ausdehnungsvermögen des Klebers steigt von No. 0—4 und fällt von da ab sehr schnell auf 0, selbstverständlich ebenso die Wertzahl. Die Gleichheit zwischen No. 1 und 2 bezw. 3 und 4 ist weiter nicht auffallend, weil es sich hier auch in der Farbe nur um geringe Unterschiede handelt.

Man sieht endlich, was ja übrigens auch schon früher bekannt war und auch von v. Liebermann wieder hervorgehoben wurde, daß zwischen Menge und Ausdehnung des Klebers keine Beziehung besteht.

Aus den Werten der Tabelle II geht hervor, daß das Klebergewicht der g-Mehle, durchschnittlich geringer ist, als das der gg-Mehle (die mit 0 bezeichneten haben jedoch gleichen Klebergehalt), sowie, daß innerhalb der beiden Gruppen, mit steigenden Nummern ein Ansteigen des Klebergehaltes und des Ausdehnungsvermögens stattfindet. Eine Proportionalität zwischen Klebergehalt und Ausdehnungsvermögen ist aber auch hier nicht zu erkennen. Endlich zeigen die Kleber der Mehle der Tabelle II sämtlich ein bedeutend größeres Ausdehnungsvermögen, als die der Tabelle I.

Diese Versuchsergebnisse stimmen recht gut mit den praktischen Erfahrungen überein, indem die ganz feinen, weißen Mehle der Tabelle I mehr zu feinen Bäckereien verwendet werden, zur Bereitung von Broten aber, wo es auf die Steigfähigkeit des Teiges mehr ankommt, die gröberen, mit 3—4 bezeichneten Nummern, die nach meinen Versuchen Kleber von stärkerem Ausdehnungsvermögen enthalten. Aus den Nummern 5—6 bereitet man braune Brote, deren Porösität auch in der Regel etwas geringer ist. Die höheren Nummern werden unvermischt überhaupt nicht verwendet. Die am schönsten gefärbten und dabei dehnbarsten Teige (Strudelteig etc.) erhält man erfahrungsgemäß aus den feineren „griffigen" Mehlen (Tabelle II), die nach meinen Versuchen auch die hohen Werte für die Ausdehnung des Klebers ergeben haben.

Ob die Backfähigkeit der Mehle, bezw. die Ausdehnung der aus diesen gewonnenen Teige der nach dem Verfahren von v. Liebermann bestimmten Ausdehnung der Kleber entspricht, habe ich auch in der Weise festzustellen versucht, daß ich aus 8 verschiedenen Mehlen, deren Kleber nach dem v. Liebermann'schen Verfahren vorher untersucht wurden, Brötchen gebacken und deren Volumen bestimmt habe. Die Brötchen wurden, wie folgt, bereitet:

Je 50 g Mehl wurden mit 25 ccm lauwarmem Wasser, 2,5 g Zucker, 2 g frischer Spirituspreßhefe und 1 g Kochsalz gemischt, in einer Reibschale zu einem gleichförmigen Teige geformt und an einem warmen Orte 2 Stunden bedeckt stehen gelassen. Die aufgegangenen Teige wurden nach abermaligem Durchkneten auf kleine Eisenblechteller von gleicher Größe gebracht, noch 1/4 Stunde stehen gelassen und dann sämtliche Proben zu gleicher Zeit in einem mit Asbestplatten bekleideten, auf 195 ° C erhitzten Lufttrockenschranke (die Temperatur konnte nicht höher gebracht werden) 25 Minuten lang gebacken. Die abgekühlten Brötchen wurden in geschmolzenes Vaselin getaucht, um ihr Volumen durch Wasserverdrängung mit Hilfe jenes kleinen Apparates bestimmen zu können, den Prof. v. Liebermann in der schon oben erwähnten Arbeit beschrieben hat und der in seinen Versuchen dazu gedient hat, das Volumen der gebackenen Kleberkugeln auch noch auf andere Weise, als durch die Beobachtung der Steighöhe des zur Erhitzung des Klebers verwendeten schweren Steinöles bestimmen zu können.

Es mag hier bemerkt werden, daß diese Kontrolle, die die Ausführung von Kleberuntersuchungen ohne Grund erschwert, nach meinen Erfahrungen durchaus überflüssig ist, da man, vorausgesetzt, daß man die Versuche sofort wiederholt und nicht mit verschieden lange Zeit gestandenen Mehlen arbeitet, mit der einfachen Bestimmung der Steighöhe des Öles im Ölbehälter recht gut übereinstimmende Werte bekommt. Wenn es sich nicht um feinere Unterschiede handelt, sind übrigens die Differenzen in der Größe der gebackenen Kleberkugeln aus guten und schlechten Mehlen so groß, daß sie auch ohne Messung durch einfachen Anblick festgestellt werden können.

Die Ergebnisse dieser vergleichenden Bestimmungen finden sich in der nachfolgenden, ohne weiteres verständlichen Tabelle:

Tabelle III.

Bezeichnung der Mehle	Feuchter Kleber aus 20 g Mehl			Brot aus 50 g Mehl	
	Gewicht g	Ausdehnung ccm	Wertzahl	Gewicht g	Volumen ccm
a	0–2	0	0	69,8	111
b	4,95	15	4,3	71,9	114
c	6,25	31	8,8	73,0	119
d	6,58	77	22,0	72,2	123
e	6,82	92	26,2	71,3	127
f	6,75	108	30,8	70,4	134
g	6,62	123	35,1	72,4	140
h	6,18	138	39,3	71,1	148

Man sieht hier, daß das Volumen der Brötchen mit der Wertzahl des Klebers steigt, aber lange nicht in dem Maße wie diese selbst. Man kann daraus schließen, daß der relative Wert der Weizenmehle, soweit derselbe ihre Backfähigkeit betrifft, in der Bestimmung der v. Liebermann'schen Wertzahl genauer zum Ausdruck kommt, als in der Volumenbestimmung der fertigen Gebäcke.

Im Anschluß an die im vorstehenden mitgeteilten Versuche habe ich noch einige andere ausgeführt, um zu sehen, welchen Einfluß längeres Stehen und Ranzigwerden des Mehles auf die v. Liebermann'sche Wertzahl ausübt.

Ein Mehl mit der Wertzahl 43,6 gab, nach 8 Monaten wieder untersucht, eine solche von 13,1, war also ungefähr auf ein Drittel der ursprünglichen gesunken. Der Wassergehalt des Mehles fiel von 9,61 auf 7,01 %. Der Gehalt an freien Fettsäuren im Ätherextrakt aus 100 g Mehl entsprach ursprünglich 4,0, nach 8 Monaten aber 4,9 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge. Es ist also, wie übrigens schon mehrfach behauptet wurde, möglich, daß die Abnahme der Backfäkigkeit mit dem Ranzigwerden der Mehle zusammenhängt. Auch folgender Versuch mit einem frischen und einem ranzigen Mehle weist darauf hin. In diesen Versuchen wurden je 100 g der vorher mit Alkohol befeuchteten Mehle mit Petroläther extrahiert und die freien Säuren im Extrakt titriert.

Tabelle IV.

	Frisches Mehl	Ranziges Mehl
Liebermann'sche Wertzahl . .	35,1	4,3
Wassergehalt	9,27 %	8,23 %
Verbrauchte ccm $^1/_{10}$ N.-Kalilauge .	8,97 ccm	21,67 ccm

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die Ergebnisse der vorstehenden Versuche lassen sich, wie folgt, zusammenfassen:

1. Die sehr weißen, glatt gemahlenen Mehle (No. 0 und 1) geben Kleber von geringerer Ausdehnungsfähigkeit als die höheren Nummern. Die sogenannten „griffigen" (also nicht bis zur Staubfeinheit gemahlenen) Mehle, geben Kleber von größerem Ausdehnungsvermögen und es kann angenommen werden, daß hierbei das verschiedene Mahlverfahren jene Rolle spielt, auf die Kosutány hingewiesen hat.

2. Zwischen Menge und Ausdehnungsfähigkeit des Klebers besteht keine Proportionalität, wie dies auch v. Liebermann gefunden hat.

3. Bei Weizenmehlen, bei denen das Hauptgewicht nicht auf die weiße Farbe, sondern auf das Aufgehen des Teiges, also auf das Volumen, die Porosität und Elastizität, daher auf die Verdaulichkeit und Ausnutzbarkeit des Gebäckes (Brotes) gelegt werden muß, leistet das v. Liebermann'sche Verfahren gute Dienste. Die mit Hilfe desselben gewonnenen Ergebnisse entsprechen den Anforderungen der Praxis, indem ich nachweisen konnte, daß aus jenen Mehlen, welche nach dem genannten Verfahren untersucht, die besten Kleber liefern, auch Gebäcke von größtem Volumen erhalten werden.

4. Bei längerem Stehen erleiden die Mehle (Kleber) nachteilige Veränderungen. Ranziges Mehl gibt einen Kleber von geringerem Ausdehnungsvermögen, wie nicht ranziges.

5. Die direkte Bestimmung des Volumens der gebackenen Kleber-Kugeln, wie sie v. Liebermann zur Kontrolle der nach seinem Verfahren gewonnenen Ergebnisse ausgeführt hat, ist überflüssig. Es genügt die einfache Ablesung der Steighöhe des Öles im v. Liebermann'schen Apparat.

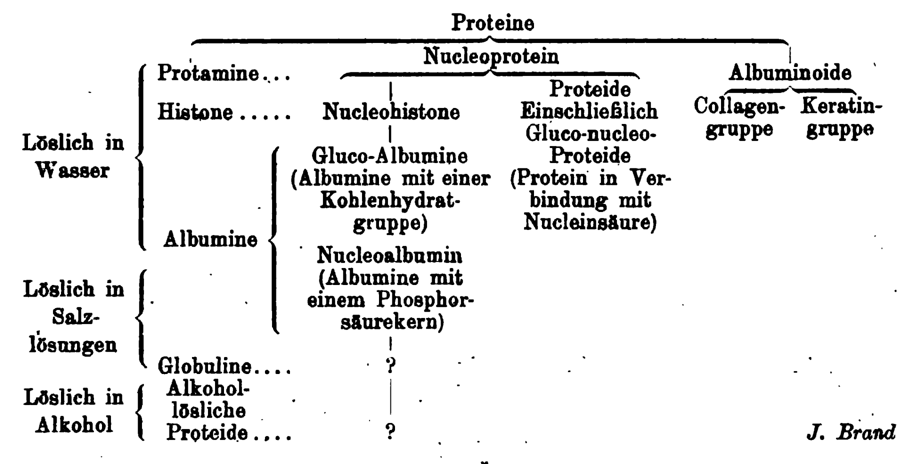
Berichtigung.

In meiner Abhandlung „Zur Bestimmung der Phosphorsäure in Nahrungsmitteln“ in dieser Zeitschrift (1908, 15, 732—734) hat sich leider ein Fehler eingeschlichen. Auf S. 734 muß es in Zeile 3 von oben heißen: Ammoniumnitratlösung statt Ammoniaklösung. In Ammoniak würde sich der Niederschlag ja bekanntlich auflösen. *E. Wörner.*

Referate.

Allgemeine Bestandteile der Nahrungs- und Genußmittel.

J. H. Miller: Die Einteilung der tierischen und pflanzlichen Eiweißstoffe mit Bezug auf ihre Zersetzungsprodukte. (Transaction of the Guinness Research Laboratory 1906, 1, 149; Wochenschr. Brauerei 1907, **24**, 88—90 und 99—102.) — Da ein wirklicher Unterschied zwischen tierischen und pflanzlichen Eiweißstoffen nicht besteht, so lassen sich dieselben vom rein chemischen Standpunkte betrachtet, in eine gemeinschaftliche Reihe bringen. Verf. hat auf Grund der bis jetzt vorliegenden Arbeiten nachfolgende Reihenfolge der Proteingruppe aufgestellt:



J. Brand.

P. A. Levene und **C. A. Rouiller:** Über die Tryptophangruppe im Proteinmolekül. (Biochem. Zeitschrift 1907, 4, 322—327.) — Die in dieser Mitteilung niedergelegten Ergebnisse sind im Laufe einer Untersuchung über den quantitativen Gehalt verschiedener Proteine an Tryptophan erhalten worden. Die Spaltung der Proteine sollte nicht durch ein proteolytisches Ferment, sondern durch Barytwasser ausgeführt werden. Hierbei stießen die Verff. bald auf eine unerwartete Schwierigkeit. Bei der Arbeit mit reinem Tryptophan oder mit der Fraktion, die durch Mercurisulfat nach Hopkins und Cole aus dem mit Trypsin verdauten Casein erhalten wird, erscheint die violette Farbe des Essigätherauszuges sofort nach Zugabe der ersten Tropfen von Bromwasser. Bei der Barytspaltung war dies nur der Fall, wenn die Spaltung tiefgreifend war, sonst trat die Violettfärbung nur nach gehöriger Zugabe des Reagenses ein, dabei war die Farbe aber nicht rein violett, sondern hatte einen Stich ins Braune. Diese Unregelmässigkeit schien den Verff. durch die Anwesenheit von Peptiden verursacht zu sein, und um diese zu entfernen, wurde die Mercurisulfatfraktion mit Phosphorwolframsäure behandelt, in der Meinung, das Tryptophan würde sich im Filtrat vorfinden. Es zeigte sich aber, daß bei geringer

Spaltung das Filtrat vom Phosphorwolframsäureniederschlag gar keine Tryptophanreaktion gebende Stoffe enthielt, während diese im Niederschlage vorhanden waren. Beim Steigern des Grades der Hydrolyse nahm die Stärke der Bromfärbung im Phosphorwolframsäureniederschlage ab, und im selben Maße im Filtrate zu, bis endlich alle die Tryptophanreaktion gebenden Substanzen im Filtrate erschienen. Diese Beobachtung veranlaßte eine genauere Untersuchung der zwei mit Brom reagierenden Fraktionen, die zu folgenden Ergebnissen führte: 1. Die violetten Körper, die bei der Zugabe von Bromwasser zu Verdauungsprodukten entstehen, sind ein Gemisch von Mono- und Bibromid des Tryptophans; 2. bei der Zugabe eines Überschusses von Bromwasser bildet sich ein Dibromid; 3. bei der Spaltung des Proteinmoleküls bildet sich zuerst wahrscheinlich ein komplizierteres Produkt als das Tryptophan. *Max Müller.*

P. A. Levene und **C. L. Alsberg:** Über die Hydrolyse der Proteine mittels verdünnter Schwefelsäure. (Biochem. Zeitschrift 1907, **4**, 312—315.) — In vorliegender Arbeit werden die Ergebnisse der Spaltungsversuche von drei Proteinen mitgeteilt, nämlich der Gelatine, des Caseins und des Edestins. Die Hydrolyse wurde ausgeführt im Autoklaven mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure von steigender Konzentration, bis endlich das Spaltungsprodukt keine Biuretreaktion mehr zeigte. Die Temperatur des Ölbades schwankte zwischen 140 und 170° C. Bei der Bestimmung der Stickstoffverteilung wurden die folgenden drei Fraktionen in Betracht gezogen: a) das Filtrat, das nach Halbsättigung mit Zinksulfat entsteht, b) dasjenige, das durch Sättigung mit demselben Reagens hervorgerufen wird, und c) dasjenige, das in jenem durch Fällen mit 10%-iger Phosphorwolframsäure entsteht. — Es zeigte sich, daß Gelatine sich gegen die spaltende Wirkung von Säuren anders verhält wie die beiden anderen Proteine. Die Gelatosen verschwinden schon bei verhältnismäßig schwachen Angriffen. Weiter entsteht bei der Gelatine in dem Augenblicke, wo die biuretgebenden Substanzen verschwinden, eine maximale Ausbeute an Aminosäuren. Beim Casein und Edestin sind bei derselben Phase der Hydrolyse noch nicht alle Aminosäuren frei geworden, da die Ausbeute an Aminosäuren noch nicht maximal ist. Dieser Umstand macht es wahrscheinlich, daß auch die einfacheren Peptide, die am Aufbau dieser Körper teilnehmen, widerstandsfähiger sind als jene der Gelatine. *Max Müller.*

P. A. Levene und **J. A. Mandel:** Über die Analyse der Spaltungsprodukte des Milz-Nucleoproteides. (Biochem. Zeitschrift 1907, **5**, 33—44.) — Aus dem Nucleoproteid wurden, auf 100 g Substanz berechnet, die folgenden Mengen erhalten: Glykokoll und Alanin 1,5 g, Aminovaleriansäure, Leucin, Phenylalanin 5,5 g, Asparaginsäure 0,2 g, Glutaminsäure 25,0 g, Tyrosin 1,5 g, Histidin 0,2 g, Arginin 1,0 g, Lysin 3,0 g, Thymin 0,2 g, Cytosin 0,6 g, Adenin 0,8 g, Guanin 2,0 g. — Auffallend bei dem Ergebnis der Analyse war der große Gehalt an Glutaminsäure und die Unmöglichkeit, α-Prolin zu gewinnen. Auch Oxyprolin konnte nicht isoliert werden. *Max Müller.*

J. Galimard, L. Lacome und **A. Morel:** Über die wahre Natur der α-Glucoproteine von Lepierre. (Compt. rend. 1906, **143**, 298—300.) — Die angeblichen α-Glucoproteine Lepierre's sind nach Ansicht der Verff. Gemische von Monoaminosäuren, die von nicht krystallisierbaren Verunreinigungen nur unvollkommen befreit sind. Diese letzteren spielen vielleicht eine wichtige Rolle bei der Ernährung der Bakterien. *Max Müller.*

Z. Treves und **G. Salomone:** Über die Wirkung der salpetrigen Säure auf die Eiweißstoffe. (Biochem. Zeitschrift 1907, **7**, 11—23.) — Die Ergebnisse der Untersuchung sind kurz folgende: 1. Die Diazoderivate des Eiweißmoleküls zeigen im allgemeinen alle charakteristischen Reaktionen desselben, wenn

diese auch nicht mehr so rasch und deutlich eintreten. 2. Die Eiweißkörper können noch diazotiert werden, wenn sie auch zuerst lange Zeit der Wirkung des 10%-igen Natriumhydroxyds unterworfen wurden. 3. Nach der Fällung der Diazoderivate bleiben keine proteolytischen Rückstände mehr in der Lösung. 4. Die Diazoderivate der Eiweißkörper, mit siedendem Wasser oder Alkalien behandelt, zersetzen sich und hinterlassen in der Lösung Eiweißstoffe, die eine deutliche violette Biuretreaktion zeigen. 5. Die sogenannte Biuretreaktion kann man kaum als von der Anwesenheit der Gruppen $CO\text{-}NH_2$ abhängig auffassen; auch diese Gruppen sollten nämlich von der salpetrigen Säure zersetzt werden, es ist jedoch bei den Diazoderivaten stets noch die Biuretreaktion vorhanden. 6. Die von den Verff. beschriebenen Diazoderivate (Diazoalbumin, diazoschwefelreiches Albumin, Diazoformaldehydalbumin, schwefelreiches Diazoalbumin, diazoschwefelreiches Formaldehydalbumin) sind keine Additionsprodukte des Eiweißmoleküls mit schwefliger Säure, denn nach dem Zersetzen der Körper durch längeres Kochen kann in der Flüssigkeit schweflige Säure auch nicht einmal in Spuren nachgewiesen werden. *Max Müller.*

P. A. Levene und **W. A. Beatty**: Über die tryptische Verdauung des Eialbumins. (Biochem. Zeitschrift 1907, **4**, 299—304.) — Zu den Versuchen war Eialbumin gewählt, weil es bekannt ist, daß es der Wirkung des Trypsins einen bedeutenden Widerstand entgegensetzt. Nun erwies sich aber der Widerstand viel größer als erwartet und in den krystallinischen Produkten konnten nur Leucin, Isoleucin und Tryptophan nachgewiesen werden. Außerdem wurde ein Körper erhalten, der scheinbar zur Gruppe der Proteinochromogene gehört, aber kein Indolderivat ist und schließlich ein biuretfreier Körper, der nach der Säurespaltung nur Lysin und Glykokoll lieferte. — 1 kg Protein wurde in 12 l 0,5%-iger Natriumkarbonatlösung aufgelöst und mit 15,0 g Trypsinum puriss. Grübler 4 Monate der Verdauung überlassen. Die Flüssigkeit reagierte nicht mehr alkalisch; sie wurde aufgekocht unter sorgfältiger Zugabe von Essigsäure. Der größte Teil des Eiweißkörpers schied sich als Coagulum aus. Das Filtrat wurde zu kleinem Volumen eingedampft. Es bildete sich dabei ein Niederschlag, der scheinbar aus Tyrosin und aus Rohleucin bestand. Das Filtrat von diesem wurde mit konzentrierter Phosphorwolframsäure (4 Teile Säure, 1 Teil Wasser) so lange behandelt, bis noch ein gummiartiger Niederschlag sich bildete. Das Filtrat von diesem wurde von Phosphorwolframsäure befreit und nach Hopkins und Cole auf Tryptophan untersucht. Das Filtrat vom Tryptophanquecksilberniederschlage wurde von Quecksilber und von Schwefelsäure befreit und die Lösung mit Kupferoxyd gekocht. Die Kupfersalze wurden in drei Fraktionen getrennt — eine in absolutem Alkohol löslich, eine in 75%-igem Alkohol löslich und die dritte in Wasser löslich. Es gelang jedoch nicht, aus diesen Fraktionen Prolin oder die anderen Aminosäuren zu erhalten. *Max Müller.*

P. A. Levene und **W. A. Beatty**: Über die Analyse der Spaltungsprodukte des Eialbumins. (Biochem. Zeitschrift 1907, **4**, 305—311.) — 400 g trockenes Eialbumin kamen zur Analyse. Sie wurden mit 1500 ccm konzentrierter Salzsäure 5 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt, die Lösung dann bis auf etwa 200 ccm eingedampft und bei — 1° C mehrere Tage sich selbst überlassen. Die salzsaure Glutaminsäure wurde mittels Saugepumpe abfiltriert, in Wasser aufgelöst, mit Bariumcarbonat alkalisch gemacht und erhitzt, um das vorhandene Ammoniak zu verjagen. Das Barium wurde dann quantitativ entfernt, die Lösung eingedampft, mit Tierkohle entfärbt und zum Krystallisieren stehen gelassen. Ein Teil des Hydrochlorates der Glutaminsäure wurde in die freie Säure übergeführt und analysiert. Die Ausbeute betrug 45,0 g. — Analysenreines Tyrosin wurde durch Fällung mittels Bleizuckerlösung hergestellt. Aus der Mischung von Leucin und Aminovaleriansäure wurde die Reindarstellung des ersteren durch Fällung mittels Bleizucker und Ammo-

niak ermöglicht und die der letzteren durch Krystallisieren aus 75%-iger Essigsäure. Das Phenylalanin wurde als Phosphorwolframat getrennt, das Prolin erhielt man als alkohollösliches Kupfersalz. Oxyprolin zu gewinnen gelang nicht; man erhielt dabei vielmehr eine Substanz, die scheinbar nicht ganz reines Serin war. Glykokoll und Alanin wurden als Phosphorwolframate gefällt und voneinander durch alkoholische Pikrinsäurelösung getrennt. Endlich konnte noch Asparaginsäure nachgewiesen werden.

Max Müller.

C. Neuberg und **E. Rosenberg**: Über die bei der Eiweißfäulnis auftretenden Fettsäuren. (Biochem. Zeitschrift 1908, **7**, 178—190.) — Bei der Fäulnis von Proteinstoffen treten die flüchtigen Fettsäuren von der Ameisensäure bis zur Capronsäure auf, sie sind jedoch keineswegs stets in reinem Zustande isoliert. Valeriansäuren und Capronsäuren müssen mit verzweigten Kohlenstoffketten vorhanden sein, da die ihnen entsprechenden im Eiweiß präformierten Aminosäuren, die Aminovaleriansäure wie die Aminocapronsäure, keine geradlinige Kohlenstoffkette aufweisen. Verff. fanden, daß die Capronsäure- und Valeriansäurefraktion das Licht stark drehten und daß die größte Menge der aus 1 kg gefaultem Casein erhaltenen Fettsäuren aus Buttersäure bestand. Da es ausgeschlossen erscheint, daß diese Säure aus Aminobuttersäure durch Desamidierung entstanden ist, so muß die Muttersubstanz der Buttersäure demnach eine andere sein; in erster Linie käme hierfür die Glutaminsäure in Betracht. Es konnte auch festgestellt werden, daß die bei der Fäulnis des Caseins und anderer Proteinstoffe auftretende Buttersäure die normale ist, wie sie aus Glutaminsäure hervorgehen kann. Die Trennung der flüchtigen Fettsäuren geschah durch fraktionierte Destillation der freien Säuren und fraktionierte Krystallisation oder Fällung der Salze. — Ebenso wie die Fettsäuren aus Casein verhielten sich die flüchtigen Säuren aus gefaultem Leim, hier war die Drehung des Gemisches (+ 1,1° im Decimeterrohr) unbedeutend geringer.

Max Müller.

P. A. Levene: Über die diuretische Wirkung des Thymins. (Biochem. Zeitschrift 1907, **4**, 316—319.) — Die Erfahrung über die diuretische Wirkung der Purinbasen hat gezeigt, daß die Wirkung hauptsächlich auf zwei Bedingungen beruht: Die Anwesenheit von zwei Oxygruppen im Molekül und die Ersetzung einer oder mehrerer Wasserstoffatome durch die Methylgruppe. Die wirksamsten Substanzen sind die methylsubstituierten Xanthine. Weitere Betrachtungen führten zu der Annahme, daß auch Pyrimidinbasen, die den erwähnten Purinen analog zusammengesetzt sind, in ihrer physiologischen Wirkung den Purinen ähnlich sein müssten. Diese Erwägungen werden bestätigt durch die Erfahrungen, die durch Verfüttern von Thymin (5-Methyl-2-6-di-oxypyrimidin) an zwei Hunden gemacht wurden. Es zeigte sich nämlich, daß bei den Tieren, denen eine Fistel nach Eck angelegt war, nach der Thyminfütterung eine starke Diurese eintrat.

Max Müller.

L. Michaelis und **P. Rona**: Über die Löslichkeitsverhältnisse von Albumosen und Fermenten mit Hinblick auf ihre Beziehungen zu Lecithin und Mastix. (Biochem. Zeitschrift 1907, **4**, 11—20.) — Es ist vor einiger Zeit von verschiedenen Forschern die Beobachtung gemacht worden, daß eiweißartige, kolloidal gelöste Körper, die sonst nur wasserlöslich sind, die Fähigkeit gewinnen, sich in organischen Lösungsmitteln wie Chloroform zu lösen, wenn in diesem gleichzeitig Lecithin gelöst ist. Es mußte die Frage aufgeworfen werden, ob es sich hier wirklich um chemische Verbindungen von konstanter Zusammensetzung handelt oder um Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung, wie sie durch gegenseitige Bindung von verschiedenen Kolloiden entstehen, wodurch ein spezifisch chemisches Verhalten des Lecithins gegenüber jenen Stoffen in Frage gestellt würde. Diese Anschauung würde an Wahrscheinlichkeit gewinnen, wenn es gelänge, ähnliche chloroformlösliche Verbindungen mit einem Körper zu erhalten, der sich zwar in seinen

physikalischen Eigenschaften ähnlich verhält, ohne irgend eine chemische Verwandtschaft mit dem Lecithin zu haben. Ein solcher Körper ist Mastix; er löst sich in denselben Lösungsmitteln wie Lecithin und gibt ebenfalls, aus alkoholischer Lösung mit Wasser verdünnt, eine haltbare Suspension, die durch Elektrolyte gefällt wird. — Verff. haben daher wechselnde Mengen von Pepton Riedel in je 10 ccm Wasser gelöst und diese zunächst bei schwach alkalischer Reaktion mit einer Mastixsuspension versetzt, die je aus 50 ccm 10%-iger alkoholischer Mastixlösung und 175 ccm Wasser bereitet wurde. Durch geringes Ansäuern wurde dann eine Flockung erzeugt, filtriert, mit Wasser bis zum Verschwinden der Biuretreaktion nachgewaschen und der Stickstoffgehalt der verschiedenen Filtrate untersucht. Es zeigte sich, daß selbst bei den geringsten Mengen von Pepton das Verhältnis des Nichtmitgerissenen zum Mitgerissenen eine sehr befriedigende Konstanz zeigt. Wurde der Mastix des Niederschlages im Soxhlet-Apparat durch Chloroform völlig entfernt, so blieb der gefundene Stickstoffwert des Rückstandes etwas hinter dem erwarteten zurück, was seinen Grund darin hatte, daß ein Teil des Peptons infolge der Mastix-Gegenwart in Chloroform löslich geworden war. Im Prinzip das gleiche ergab sich mit Lecithin. Verff. stellten weitere Versuche mit Labferment und Mastix an, wobei sich herausstellte, daß es Verbindungen von Mastix und Lab in allen möglichen Mengenverhältnissen gibt. Je weniger Mastix aber eine solche Verbindung enthält, um so leichter gibt sie das Lab an Wasser ab. Wenn man die mastixärmste Verbindung, die man durch Waschen des Ätherrückstandes mit Alkohol erhält, mehrere Male mit Wasser auswäscht, so kann man den Labgehalt dieser Verbindung fast völlig erschöpfen, und man erhält als Filtrat eine Lablösung, die nach starker Einengung im Vakuum auf Zusatz von 3—4 Vol. Alkohol einen Niederschlag von sehr starker Labwirkung gibt. Dieses Verhalten könnte benutzt werden, um Fermente von Beimengungen zu befreien. — Verff. haben dann noch das Verhalten des Lecithins zum Lab studiert und dabei festgestellt, daß eine wässerige, klar filtrierte Lablösung (2%) mit gleichen Mengen einer 1%-igen wässerigen Lecithinemulsion bei neutraler bis leicht saurer, aber nicht bei alkalischer Reaktion ohne Elektrolytzusatz eine gute Fällung gibt, die abfiltriert werden kann. Diese Fällung, im Exsikkator getrocknet, sieht wie reines Lecithin aus, läßt sich mit Wasser zu einer Suspension aufschütteln, die labt, und löst sich leicht in Chloroform; in Äther löst sie sich dagegen unter Hinterlassung eines flockigen Niederschlages. Dieses Verhalten des Labfermentes gegen Mastix ist jedoch nicht allgemein gültig für alle Fermente. So verhält sich das Trypsin ganz anders. Wässerige, klar filtrierte Lösungen geben mit Mastixsuspensionen weder bei neutraler, noch bei saurer, noch bei alkalischer Reaktion Fällungen, wohl aber auf Zusatz von Magnesiumsulfat bei leicht saurer Reaktion. Bei ausreichender Mastixmenge ist dann das Filtrat frei oder fast frei von Trypsin. Der Unterschied gegen Lab zeigt sich nun dadurch, daß dieser Mastixniederschlag, in Chloroform-Alkohol gelöst, einen ziemlich reichlichen Rückstand hinterläßt, der sich durch Waschen mit Chloroform-Alkohol völlig vom Mastix befreien läßt und dann starke tryptische Wirkung zeigt. Die Unlöslichkeit des Mastix-Trypsins in Chloroform-Alkohol ist aber nicht vollkommen. *Max Müller.*

Th. Bokorny: Die Kontaktwirkungen in der biologischen Chemie; Enzym und Plasma. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 139—141.) — Verf. bespricht die Wirkungen der sog. organischen Katalysatoren oder Fermente (Oxydation von Alkohol zu Essigsäure, Zerfall von ameisensaurem Kalk in Calciumcarbonat, Kohlensäure und Wasser). Er hebt dabei hervor, daß die Übereinstimmung zwischen anorganischen Katalysatoren und zwischen Fermenten nicht als erheblich angesehen werden könne, und daß es unrichtig sei, von anorganischen Fermenten zu reden, da es bei diesen weder einen lebenden noch einen toten Zustand gibt. Verf. geht des weiteren auf die Sauerstoffatmung, die Kohlensäure-Assimilation und die Eiweißbildung ein, Vorgänge, die alle auf katalytische Wirkungen

zurückzuführen sind. Eine eigenartige Stellung unter den Katalysatoren nimmt das Protoplasma ein, da es imstande ist, aus jeder Stickstoffquelle Eiweiß zu bilden, mag nun Ammoniak oder Asparagin, Leucin oder Pepton, Harnstoff oder Methylamin als Stickstoffsubstanz vorliegen. Verf. spricht schließlich die Ansicht aus, daß es schwer sein dürfte, alle diese Enzyme oder Plasmen nachzuweisen, d. h. gesondert von dem sonstigen Lebensgetriebe zu erkennen, da ihre Existenzbedingungen wahrscheinlich ziemlich mit denen der lebenden Zelle selbst übereinstimmen. *Max Müller.*

E. Bredig: Anorganische Fermente und organische Enzyme. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 184—185.) — Verf. wendet sich gegen einige Behauptungen Bokorny's (vergl. vorstehendes Referat), so vor allem dagegen, daß es unrichtig sei, von anorganischen Fermenten zu sprechen. Verf. hebt hervor, daß in der anorganischen Welt katalytische Eigenschaften der Fermente vorhanden sind und daß die Kontaktchemie die betreffenden Fragen zwar nicht völlig, aber doch immerhin besser erkläre, als die unbestimmten Annahmen von „aktivem Protein", von „Protoplasmasplittern" und von „Molekül- und Wärmeschwingungen". *Max Müller.*

S. P. L. Sörensen: Enzymstudien. (Biochemische Zeitschrift 1908, **7**, 45—101.) — Die vorliegende umfangreiche Abhandlung beschäftigt sich mit den bei proteolytischen Spaltungen bisher angewandten quantitativen Meßverfahren und beschreibt vor allem eingehend die vom Verf. erdachte Meßmethode mittels Formaldehyd, die sog. Formoltitrierung. In einem Anhang wird dann noch das Verhalten der Harnsäure bei der Formoltitrierung besprochen. *Max Müller.*

M. Jacoby: Zur Kenntnis der Fermente und Antifermente. (Biochem. Zeitschr. 1907, **4**, 21—24 u. 471—483.) — Die bisherigen Ergebnisse und Schlußfolgerungen der Studien des Verf.'s über Fermente und Antifermente lassen sich wie folgt zusammenfassen: 1. Bisher liegen entscheidende Beweise dafür nicht vor, daß die Lab- und Pepsinwirkung durch zwei Enzymmoleküle hervorgerufen werden. Es ist möglich, daß es sich nur um verschiedene Wirkungen eines Enzymmoleküls handelt, dessen spezifische Wirkung nur durch das Milieu bedingt ist. Versuche über die Diffusion der Fermente, über Antikörperreaktion gaben einer dualistischen Auffassung keine Stütze. Aber selbst wenn mehrere Enzyme anzunehmen sind, so muß doch bei jeder Enzymwirkung und bei sonstigen verwandten Wirkungen das gesamte Milieu studiert werden. Dabei ist nicht ausgeschlossen, daß in manchen Fällen schließlich jeder Anhalt dafür schwindet, daß aus der Summe der wirksamen Substanzen eine als Enzym bezeichnet werden kann. 2. Bei Fermentstudien, die das Milieu nicht vernachlässigen wollen, ist es nötig, quantitative Wirkungen durch Bestimmung der am geringsten wirksamen Menge eines Sekretes oder Fermentpräparates festzustellen. Als eine hierzu sehr geeignete Pepsin- und Trypsinmethode erwies sich die Ricinaufhellungsmethode des Verf.'s. 3. Die Antifermentwirkung wird durch bestimmte Säurekonzentrationen aufgehoben, so daß man jederzeit die Fermentwirkung wieder zur Geltung bringen kann. 4. Wenn man Fermente an Fibrinflocken fixiert, so kann man die Wirkung der mit Ferment beladenen Flocken durch Serum aufheben, dabei ist die absolute Menge des unverdünnten Serums, in zweiter Linie seine Konzentration maßgebend. 5. Die durch das Serum erfolgende Ablösung der fixierten Fermente ist nicht ausschließlich eine Funktion der Antifermente. Vielmehr sind im Serum wahrscheinlich dialysabele kochbeständige Substanzen vorhanden, die imstande sind, den Flocken Ferment zu entreißen. Mit Hilfe der Säuretrennung gelingt es, das in Zirkulation gebrachte Ferment vom Antiferment loszulösen und so nachzuweisen. Da die Fermente in die Gruppe der Toxine gehören, wäre hier eine therapeutische Funktion des Serums nachgewiesen, die außer den eigentlichen Antikörpern gerade den fixierten Toxinen gegenüber zur Geltung kommen kann. 6. Lab und

Pepsin werden durch Alkalien vom Fibrin getrennt, während die Lab-Antilabverbindung durch Säure getrennt wird. Somit scheint die Annahme berechtigt, daß bei den Fermenten die Bindung an das Substrat der Wirkung nicht identisch ist. 7. Lab und Pepsin sind alkalilöslich, Trypsin säurelöslich, während Pepsin bei sauerer, Trypsin bei alkalischer Reaktion wirkt. Es ist möglich, daß der ungelöste Zustand der Enzyme ein entscheidendes Moment ihrer Wirkung ist. Diese Frage bedarf jedoch noch weiterer Untersuchung. *Max Müller.*

W. B. Cowie und **William Dickson:** Die Bestimmung von Pepsin mit Hülfe der Biuretreaktion. (Pharm. Journ. 1907, [4], **24**, 198—199.) — Schon früher (Pharm. Journ. [4], **22**, 221) haben die Verff. ein Verfahren angegeben, um mit Hilfe der Biuretreaktion durch Normal-Permanganatlösung die peptonisierende Wirkung von Pepsin auszudrücken. Um den Titer der Permanganatlösung gegen eine bekannte Menge Pepton festzustellen, war es nötig, die bei einer Verdauung entstehende Menge Pepton zu bestimmen. Die Verff. bestimmen in dem unpeptonisierten Teil einer bekannten Menge von trockenem Eiweiß den Stickstoffgehalt nach Kjeldahl; durch dessen Multiplikation mit dem Faktor 6,72 wird die Menge unpeptonisierten Eiweißes erhalten. Aus der Differenz ergibt sich der Gehalt an peptonisiertem Eiweiß. Die bei der Biuretreaktion erforderliche Anzahl ccm Permanganat, vermindert um die zu einem blinden Versuche verbrauchten ccm, wird mit 25 multipliziert; man erhält so den Prozentgehalt an Pepton in der angewandten Menge Eiweiß. *C. A. Neufeld.*

W. Grimmer: Zur Kenntnis der Wirkung der proteolytischen Enzyme der Nahrungsmittel. (Biochem. Zeitschrift 1907, **4**, 80—98.) — Je 100 g der zu untersuchenden Futtermittel (Pferdebohnen, Wicken, Gerste und Hafer) wurden mit 1000 ccm 0,2%-iger Salzsäure oder Wasser oder 0,2%-iger Sodalösung 6, 12 und 24 Stunden im Thermostaten bei 37° belassen. Nach dieser Zeit wurden durch Kolieren und Filtrieren die festen und flüssigen Anteile des Digestionsgemisches voneinander getrennt und das Filtrat auf 1500 ccm gebracht. In 25 ccm des Filtrates wurde die Gesamtmenge des gelösten Stickstoffes bestimmt, in weiteren 50 ccm durch Aufkochen mit Essigsäure und nachfolgendes Neutralisieren koagulabeles Eiweiß und Syntonin entfernt und im Filtrate die Menge des übrigen gelösten Stickstoffs bestimmt. Zur Ermittelung des an Albumosen gebundenen Stickstoffs wurden 1000 ccm nach Entfernung des koagulabelen Eiweißes auf 200 ccm eingeengt und die Menge der Albumosen in schwefelsaurer Lösung durch Zinksulfat nach Zunz gefällt. Ein Teil des Filtrates wurde zur Bestimmung des darin verbliebenen Stickstoffs benutzt, während in einem anderen die mit Phosphorwolframsäure fällbaren Anteile gefällt und deren Stickstoffgehalt ermittelt wurde. Um den in dem ursprünglichen Futtermittel enthaltenen löslichen Stickstoff zu bestimmen, wurden 100 g der betreffenden Futtermittel mit eiskaltem Wasser ungefähr 10 Minuten in Berührung gelassen, dann im Eisschranke filtriert und das Filtrat in der eben beschriebenen Weise untersucht. Zieht man die Menge des ursprünglich vorhandenen, löslichen Stickstoffes von der Menge des bei den Digestionsversuchen gefundenen ab, so erhält man die Menge des durch die Enzyme gelösten Stickstoffs. — Die Ergebnisse der Untersuchung zeigten, daß man bei den Pferdebohnen ungezwungen das Vorhandensein eines einzigen Enzyms annehmen kann, dessen lösende Kraft am stärksten bei salzsaurer Reaktion zum Ausdrucke kommt, dessen Abbaufähigkeit über die Peptone hinaus bei schwach milchsaurer Reaktion ihr Optimum hat und das in geringem Maße auch noch bei neutraler und schwach alkalischer Reaktion zu wirken vermag. Dagegen erscheint die Annahme nur eines Enzyms bei den Wicken nicht ohne weiteres möglich, wenn auch noch nicht erwiesen ist, daß bei verschiedener Reaktion verschiedene Enzyme ihre Tätigkeit entfalten. Die im Hafer und in der Gerste enthaltenen proteolytischen Enzyme

sind einander sehr ähnlich. Beide sind nach ihrer qualitativen Wirkung tryptische Enzyme, die ihre größte Wirksamkeit bei schwach milchsaurer Reaktion entfalten, gegen Salzsäure in 0,2%-iger Konzentration aber nur in geringem Maße empfindlich sind. Sie sind deshalb befähigt, die Eiweißverdauung im Magen für die ganze Aufenthaltsdauer des betreffenden Futtermittels zu bewirken und sind dem in den Pferdebohnen enthaltenen Enzym an die Seite zu stellen. *Max Müller.*

J. Duclaux: Über eine Eigenschaft der Diastasen. (Compt. rend. 1906, **143**, 344—346.) — Verf. spricht auf Grund seiner Versuche die Überzeugung aus, daß bei den Diastasen die Menge des aktivierten Stoffes bei einer Versuchsreihe in keinem bestimmten Verhältnis zu der Gesamtmenge der Rohdiastase steht. Deshalb sind auch die verschiedenen Versuche, auch wenn sie bei verschiedenen Verdünnungen angestellt werden, nicht miteinander vergleichbar. *Max Müller.*

K. Preti: Über die Wirkung der Salze auf das Gärvermögen der verschiedenen diastatischen Fermente. (Biochem. Zeitschrift 1907, **4**, 1—5.) Verf. hat die Wirksamkeit verschiedener diastatischer Fermente (Pankreatin, Blutserum, Harn, Takadiastase, Maltin) bei Gegenwart von Stärke und der dialysierten Fermente bei Kochsalzzusatz geprüft und gelangt dabei zu folgenden Ergebnissen: 1. Durch die Dialyse der Fermentlösungen verliert der Harn sowie das Blutserum die reduzierende Wirkung. 2. Lange Dialyse macht die Amylase der Pankreatinlösung, des Harnes und des Blutserums unwirksam. 3. Der Zusatz von Kochsalz gibt der dialysierten Pankreatinlösung, dem Blutserum und dem Harn ihre amylolytische Wirkung zurück. 4. Die Takadiastase- und die Maltinwirkungen bleiben bestehen, auch wenn die Lösungen dieser Fermente lange dialysiert worden sind. — Weiter hat Verf. Versuche angestellt über den Einfluß der Salz-, Schwefel-, Salpetersäure, des Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calciumchlorids, der Brom-, Jod-, Fluorverbindungen von Kalium und Natrium, sowie der Sulfate, Carbonate, Nitrate, Phosphate von Kalium und Natrium, in äquimolekularen Lösungen auf das dialysierte Pankreatin und den dialysierten Harn. Die Ergebnisse sind die folgenden: Je verdünnter die Lösungen der Substanzen waren, desto größer war ihre amylolytische Wirkung auf die Fermente, je konzentrierter, desto unwirksamer waren sie. Die Substanzen verlieren ihre Wirkungen in folgender Weise: Karbonat, Phosphat, Sulfat, Nitrat des Kaliums, Halogensalze von Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, dann für die Säuren Schwefelsäure und Salpetersäure. *Max Müller.*

A. Bach: Einwirkung von Jod auf die Peroxydase. (Monit. scientif. 1907, **21**, 153—156.) — Die Peroxydase, die aus den Rhizomen verschiedener Pflanzen extrahiert werden kann, aktiviert das Wasserstoffsuperoxyd bei der Oxydation des Jodwasserstoffes, der organischen Amine und der ein- und mehrwertigen Phenole. Verf. vermutete, daß in der Peroxydase, wie sie aus den Pflanzen ausgezogen wird, drei Fermente vorhanden wären, von denen das erste für die Aktivierung des Wasserstoffsuperoxyds bei der Einwirkung auf Jodwasserstoff, das zweite für dieselbe Reaktion bei den Aminen und das dritte für die Phenole in Aktion träte. Er versuchte diese Fermente durch fraktionierte Fällung mit Alkohol rein darzustellen, jedoch mit negativem Erfolg. Er untersuchte deshalb das Verhalten der Peroxydase gegen Jod in der Hoffnung, daß die vermuteten drei Fermente sich vielleicht gegen dieses Reagens verschieden verhalten würden. Trotzdem sich diese Vermutung nicht bestätigte, die Peroxydase also wahrscheinlich ein einheitlicher Körper ist, hat Verf. bei den Versuchen über die Einwirkung des Jods auf die Peroxydase verschiedene physiologisch interessante Beobachtungen gemacht. Die Versuche wurden mit Rettigwurzelextrakt (enthaltend 0,520%-ige Peroxydase), dessen Herstellung früher vom Verf. beschrieben ist, angestellt. Dieser Extrakt wurde mit Pyrogallol, Wasserstoffsuperoxyd und Jod versetzt und das nach

einer bestimmten Zeit gebildete Purpurogallin gewogen. Es ergab sich, daß die Bildung des Purpurogallins um so größer ist und um so schneller verläuft, je mehr Jod angewendet wird. Verf. erklärt dieses Verhalten daraus, daß der Rettigextrakt neben Peroxydase deren Zymogen enthält, das sich unter dem Einfluß des Jods in aktive Peroxydase verwandelt. Die mit einer anderen festen Peroxydase angestellten Versuche ergaben, daß eine größere Jodmenge keine beträchtlichere Purpurogallinbildung hervorrief. Verf. folgert daraus, daß die zur Verwendung gelangte feste Peroxydase kein Zymogen enthielt, sei es, daß es zerstört, sei es, daß es bereits in Peroxydase übergeführt war. *J. Tillmans.*

Henry Kraemer: Die Struktur des Stärkekornes. (Amer. Journ. Pharm. 1907, **79**, 217—229.) — Der Verf. zeigt, daß das Stärkekorn aus colloidalen und krystalloidalen Stoffen besteht, die meist in deutlich getrennten Lamellen angeordnet sind. Diese bestehen abwechselnd überwiegend aus colloidalen oder krystalloidalen Substanzen, unter letzteren herrscht die Granulose vor. Beide Schichtungen zeigen gegen Anilinfarben ein verschiedenes Verhalten; hierbei verhalten sich die kolloiden Schichten analog wie schleimhaltige Zellen, d. h. sie allein nehmen die Farben auf. Der krystalloidale Charakter der anderen Lamellen läßt sich am besten beim Quellen der Stärkekörner beobachten, wobei letztere das zwei- bis vierfache ihres Volumens annehmen. Die Abhandlung ist mit guten, zum Teil farbigen Abbildungen versehen. *C. A. Neufeld.*

M. Gatin und **Frau Gatin:** Über die Verdaulichkeit der Mannane durch die Fermente der höheren Tiere. (Bull. Scienc. Pharmacol. 1907, **14**, 447—452.) — Verff. haben auf Mannose verschiedener Herkunft eine Reihe von Fermenten und Säften des Schweines, des Kaninchens, des Huhnes, des Rindes und des Hundes einwirken lassen, ohne jemals die Bildung von Mannose nachweisen zu können. Während eine Anzahl anderer Autoren diese Erfahrungen bestätigt, will Savamura bei Untersuchungen, die sich mit demselben Gegenstande befassen, beobachtet haben, daß sämtliche Teile der Eingeweide des Hundes und des Schweines, sowie der Pankreas des Schweines bei Einwirkung auf ein japanisches mananhaltiges Nahrungsmittel, das aus der Wurzel von Amorphophalus Rivieri (Durien) hergestellt wird, Mannose entstände. Amorphophalus Rivieri (Durien), eine Aroidee, hat am Rhizom Knoten, die aus kleinen stärkeführenden Zellen bestehen. Diese Knoten bilden getrocknet und gepulvert den Konyaku, ein japanisches Nahrungsmittel. Mit 10 Teilen heißem Wasser gekocht entsteht ein Kleister, der in Japan als Nama-Konyaku verzehrt wird. Wenn der Nama-Konyaku mehrfach der Einwirkung von Kälte ausgesetzt wird, scheidet er einen Teil seines Wassers nach außen ab und verwandelt sich in eine poröse trockene Masse, welche in Scheiben geschnitten den Kori-Konyaku bildet, den man vor dem Genuß in Wasser taucht. Auf diese beiden Zubereitungen ließen Verff. die verschiedensten Verdauungssäfte einwirken. Während beim Nama-Konyaku überhaupt kein Zucker erhalten wurde, bildete sich beim Kory-Konyaku eine geringe Menge eines reduzierenden Zuckers, der nach seinem Hydrazon und seinen sonstigen Eigenschaften als Glykose identifiziert wurde. Mannose war bei allen Proben nicht gebildet. Bis jetzt sind demnach bei den höheren Tieren keine Fermente aufgefunden worden, die imstande wären, Mannose zu hydrolisieren. *J. Tillmans.*

M. Tswett: Zur Chemie des Chlorophylls. Über Phylloxanthin, Phyllocyanin und die Chlorophyllane. (Biochem. Zeitschrift 1907, **5**, 6—32.) Die Ergebnisse der Arbeit sind kurz folgende: Das Blattgrün oder Chlorophyll ist nicht, wie allgemein angenommen, ein mit gelben Farbstoffen gemischtes grünes Pigment („Chlorophyll“ im eigentlichen Sinne). Die vermeintliche grüne Komponente des Blattgrüns ist nämlich ein Gemisch zweier Farbstoffe (Chlorophylline α und β), von welchen der reichlicher vorhandene (α) als blau zu bezeichnen ist. Jedes dieser Chloro-

phylline liefert unter Einwirkung der schwachen Säuren ein besonderes Derivat (Chlorophyllane α und β). Hoppe-Seyler's Chlorophyllan ist als das entsprechende Gemisch zu betrachten. Ebenso wie die Chlorophylline sind auch die Chlorophyllane durch scharf charakterische vielbändige Absorptionsspektren gekennzeichnet. Chlorophyllane besitzen keine sauren Eigenschaften. Ihre ätherischen Lösungen, mit Alkohol und Kalilauge versetzt, geben schöne charakteristische Farbenumschläge. Chlorophyllane (oder Chlorophylline) lösen sich unter Zersetzung in konzentrierten Mineralsäuren (Chlorophyllan α am leichtesten), wobei die Lösungen annähernd die Farbe annehmen, welche der ätherischen Lösung des entsprechenden Stammchlorophyllins eigen ist. E. Schunck's Phyllocyanin ist das Produkt der Salzsäureeinwirkung auf Chlorophyllan α, während Phylloxanthin aus Chlorophyllan β stammt und vielleicht mit diesem identisch ist. Phylloxanthin (oder Chlorophyllan β) ist unter bisher bekannten Bedingungen nicht in Phyllocyanin (zersetztes Chlorophyllan α) umwandelbar.

Max Müller.

L. Marchlewski: Zur Chemie des Chlorophylls. (Biochem. Zeitschrift 1907, **5**, 344—345.) Verf. behauptet, daß Tswett bei seiner Arbeit über Chlorophyll (vergl. vorstehendes Referat) Phylloxanthin niemals in Händen gehabt hat, denn dieser Körper zeigt nicht das Spektrum, das Tswett für sein Chlorophyllan β angibt, es zeigt keine sechs Bänder zwischen B und F. Wenn er also behauptet, die Unüberführbarkeit des Phylloxanthins in Phyllocyanin durch Säuren in der Kälte bewiesen zu haben, so ist das ein Irrtum. *Max Müller.*

G. Schwalbe: Zur Kenntnis der Hydro- und Hydratcellulosen. (Zeitschr. angew. Chemie 1907, **20**, 2166—2172.) — Die Frage, ob Cellulose bei der Behandlung mit Alkalien wirklich Wasser aufnimmt, wurde vom Verf. durch Analyse in folgender Weise entschieden: Die Cellulose wurde zu Papierbrei zermahlen, daraus möglichst dünnes Papier geformt und dieses mit sorgfältig durch Wasserdampf gereinigtem Toluol erhitzt. Beim Destillieren geht alsdann der gesamte Wassergehalt der Cellulose mit über und wird durch Trocknen des Destillats bei 40—60° bis zum konstanten Gewicht bestimmt. Es ergab sich, daß mercerisierte Baumwollcellulose in der Tat mehr Wasser enthält, als gewöhnliche Cellulose. Die Zahlen stimmen für mercerisierte Cellulose recht gut auf 2 $(C_6H_{10}O_5) + H_2O$. — Für die qualitative Erkennung des Hydratzustandes eignet sich am besten Chlorzinkjodlösung, mit der nur mercerisierte Cellulose eine gegen das Auswaschen mit Wasser lange beständige Blauschwarzfärbung gibt; auch die Hydrocellulosen liefern eine Färbung höchstens im ersten Augenblick, die auf Wasserzusatz sofort verschwindet. Pauly-Seide gibt eine grünlich-schwarze Färbung, die ziemlich rasch verschwindet im Gegensatz zur Viskoseseide. — Die Hydrocellulosen sind von der Baumwollcellulose, der mercerisierten Cellulose usw. durch ihr Reduktionsvermögen verschieden, wie die nachstehende Tabelle zeigt:

	Kupferzahl
1. Baumwollsatin, gebleicht, ausgekocht, gemahlen	0,014
2. Verbandwatte	1,6
3. Baumwollsatin, mercerisiert im Laboratorium	0,4
4. Mercerisiertes Makogarn	1,6
5. „Glanzstoff", Pauly-Seide	0,9
6. Viskose-Seide	0,8
7. Chardonnet-Seide	8,1
8. Pergament aus Baumwollsatinpapier	1,9
9. Technisches Pergament	4,2
10. Pergament aus loser Faser	7,7
11. Hydrocellulose, Baumwollsatin in konz. Schwefelsäure gelöst, mit Wasser gefällt	7,9

	Kupferzahl
12. Hydrocellulose aus Baumwollsatin mit 45° B.-Schwefelsäure	3,9
13. Hydrocellulose aus Baumwollsatin mit Salzsäuregas	4,0
14. Hydrocellulose aus Filtrierpapier mit Salzsäuregas	5,6
15. Hydrocellulose aus Baumwollsatin mit 3 %-iger Schwefelsäure	5,6
16. Hydrocellulose aus Verbandwatte mit 3 %-iger Schwefelsäure	5,2
17. Hydrocellulose aus Filtrierpapier mit 3 %-iger Schwefelsäure	6,2
18. Hydrocellulose aus Pergament mit 3 %-iger Schwefelsäure	8,7
19. Hydrocellulose aus mercerisierter Baumwolle mit 3 %-iger Schwefelsäure	8,8
20. Oxycellulose aus Filtrierpapier mit Chlorkalk	7,6
21. Oxycellulose aus Baumwollsatin mit Natriumhypochlorit und Kohlendioxyd	34,9

Starke konzentrierte Säuren in der Kälte hydratisieren zunächst, aber dieser Vorgang ist begleitet oder gefolgt von dem der Hydrolyse und längere Einwirkung führt unter allen Umständen zur Hydrolyse. Konzentrierte kalte Alkalien hydratisieren. Verdünnte kalte Säuren hydrolysieren, verdünnte Alkalien scheinen auch noch zu hydratisieren, heiße erzeugen wahrscheinlich Oxycellulosen. Eine Einteilung der von der Baumwollcellulose sich ableitenden Stoffe gibt folgendes Schema: 1. Cellulosen und Hydratcellulosen: kein oder ganz geringes Reduktionsvermögen, minimales Anfärben durch basische Farbstoffe. 2. Hydrocellulosen bezw. ihre Hydrate: deutliches Reduktionsvermögen, minimales Anfärben durch basische Farbstoffe. 3. Oxycellulosen bezw. ihre Hydrate: starkes Reduktionsvermögen, starkes Anfärben durch basische Farbstoffe. *G. Sonntag.*

A. Tschirch: Über Pektin und Protopektin. (Ber. Deutsch. Pharm. Ges. 1907, **17**, 237—242.) — Das beste Mittel zur Unterscheidung von Membranen und unveränderter Zwischenzellsubstanz von der in Pektinumwandlung begriffenen ist, wie Verf. gefunden hat, Saccharoselösung, in der sich nur der in Pektin übergeführte Membranteil auflöst; die unveränderte Zwischenzellsubstanz sowie die sekundäre Membran bleiben ungelöst. Ob die unveränderte Zwischenzellsubstanz Calciumpektat ist, wird unentschieden gelassen, Verfasser nennt sie als Muttersubstanz des Pektins Protopektin. Die Löslichkeit der Pektinsubstanzen in Saccharoselösung erklärt, warum man aus zuckerarmen Früchten nur dann ein Gelee erhält, wenn man sie mit Zucker kocht. *G. Sonntag.*

Balland: Über die Verteilung des Schwefels in den Nahrungsmitteln. (Journ. Pharm. Chim. 1907, [6] **25**, 49—51.) — Verf. hat eine Anzahl von Vegetabilien auf ihren Schwefelgehalt untersucht: Roggen, Mais, Gerste, Weizen des Handels enthalten 0,027 bis 0,046 % Schwefel, Hafer und Buchweizen etwas mehr. Karotten enthalten 0,092, Lattich 0,214, Porree 0,397, Kartoffeln 0,100—0,123 %, trockene Gemüse (Bohnen, Linsen, Erbsen) 0,030—0,180 %, trockenes Fruchtfleisch von Aprikosen 0,021, Kirschen 0,100, Erdbeeren 0,012, Pfirsichen 0,114 % Schwefel. *G. Sonntag.*

Th. Osborne, L. Mendel und J. Harris: Über die Proteine der Rizinusbohne mit spezieller Berücksichtigung des Rizins. (Zeitschr. analyt. Chem. 1907, **46**, 213—222.)

P. Rona und L. Michaelis: Weitere Beiträge zur Methodik der Enteiweißung. (Biochem. Zeitschr. 1907, **5**, 365—367.)

L. Michaelis, L. Pincussohn und P. Rona: Das Verhalten der Elektrolyte bei der Mastixfällung. (Biochem. Zeitschr. 1907, **6**, 1—16.)

F. Ehrlich: Über das natürliche Isomere des Leucins. Konstitution und Synthese des Isoleucins. (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1907, [NF] **44**, 631—654.)

L. Pincussohn: Die Gefrierpunktserniedrigung des Pankreassaftes. (Biochem. Zeitschr. 1907, 4, 484—487.)

Gewinnung von Verdauungsfermenten und Extrakten tierischer Organe in den amerikanischen Schlachthäusern. (Chem.-Ztg. 1907, 31, 593—594.)

H. Kiliani, P. Loeffler und O. Matthes: Derivate der Saccharine. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1907, 40, 2999—3000.)

M. Nierenstein: Über das Tannin. (Chem.-Ztg. 1907, 31, 880.)

L. Meyer: Über die Einwirkung von Ammoniumpersulfatlösungen auf Cellulose. (Chem.- Ztg. 1907, 31, 902.)

E. Salkowski: Zur Geschichte der Abstammung der Xanthinbasen. (Biochem. Zeitschr. 1907, 4, 244—247.)

C. Neuberg und C. Reicher: Lipolyse, Agglutination und Hämolyse II. (Biochem. Zeitschr. 1907, 4, 281—291.)

Milch und Käse.

E. Fuld: Über die Molkenalbumose. (Biochem. Zeitschrift 1907, 4, 488—499). — Verf. versucht in vorliegender Arbeit die Frage nach dem Vorhandensein des Molkeneiweißes und seiner etwaigen Beziehung zum Labungsprozeß aufzuklären. Bei der Wirkung des Labs auf das Casein tritt unabhängig von dem Prozeß der sichtbaren Gerinnung eine Abspaltung eines Teiles des Stickstoffes ein, der einen konstanten Wert zeigt. Es ist möglich, diesen Betrag zu unterscheiden von der nachträglich weiter um sich greifenden Abspaltung, die übrigens bei Verwendung reiner Caseinlösungen in mäßigen Grenzen zu bleiben scheint. Verf. verwandte bei seinen Versuchen ein von der Firma Rhenania in Aachen geliefertes Caseinpräparat und fand, daß das Labferment auch bei Vermeidung eines Überschusses bereits in der Kälte aus dem Casein unabhängig von einer sichtbaren Veränderung desselben einen Stoff von Albumosencharakter (Molkenalbumose) abspaltet, der weder in der Lablösung enthalten, noch in einer genau analog behandelten, mit gekochtem Lab versetzten Caseinlösung auch nur angedeutet ist. *Max Müller.*

F. Landolf: Ergebnisse neuerer Forschungen über Milchserum. (Biochem. Zeitschrift 1907, 4, 172—195.) — Verf. hat in den Berichten der Argentinischen medizinischen Gesellschaft (1903, **10**, 880) sowie in der Argentina medica von 1905 Arbeiten über Kuhmilch, Kefir, Stutenmilch und Frauenmilch veröffentlicht und ist dabei zu folgenden Schlußfolgerungen gelangt: In jeder Milch ist ein Kohlenhydrat „Lactosin" vorhanden, das ohne Wirkung auf das polarisierte Licht ist, mit Bierhefe nicht vergärt, Fehling'sche Lösung aber stark reduziert. In der Menstruationsmilch der Frauen findet sich ein stickstoffhaltiger, mit einem Kohlenhydrat gepaarter Körper, das „Azolaktin", das bei der Hydrolyse mit Salzsäure das „Azolaktosin" liefert, das das polarisierte Licht nach rechts dreht, Fehling'sche Kupferlösung reduziert, jedoch nicht gärungsfähig ist. Außer diesen nicht gärungsfähigen Kohlehydraten findet sich in jeder Milch und besonders in der Menstruationsmilch der Frauen ein direkt gärungsfähiger Zucker, die Laktoglykose. Das Laktosin wirkt im Gegensatz zu dem Azolaktin nicht auf das polarisierte Licht, scheint aber diese Eigenschaft bei der Hydrolyse in einem gewissen Grade zu erlangen. Verf. hat nun versucht, diese verwickelten Fragen vermittels einer neuen Methode, der fraktionierten Fällung des Milchserums zu klären. Der analytische Gang war dabei folgender: Nach erfolgter Gerinnung der Milch an der Luft wird filtriert; das Gerinnsel wird mindestens dreimal mit Wasser gut durchgerührt, gewaschen und durch ein Tuch gepreßt. Das Gesamtmilchserum wird zum Sieden erhitzt und das abgeschiedene Albumin gesammelt, getrocknet und gewogen. Die filtrierte Flüssigkeit wird darauf auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und dann wieder in Wasser

gelöst. Ein Teil bleibt hierbei immer ungelöst, es ist dies das Caseoalbumin. Das auf diese Weise von Casein, Fett, Albumin und Caseoalbumin befreite Serum wird nun zu einem Liter ergänzt und weiter verarbeitet. Es zeigte sich, daß die polarimetrische Ablenkung für die ganze Milch und für das Serum der mit Essigsäure koagulierten Milch ungefähr die gleiche ist; auch der Reduktionskoeffizient ist ziemlich der gleiche für die beiden Lösungen vor und nach der Hydrolyse. Die Gärung gibt ebenfalls ungefähr die gleiche Menge vergärungsfähigen Zucker nach der Hydrolyse der beiden Flüssigkeiten, nämlich ungefähr 20 ‰. Das Serum von spontan an der Luft koagulierter Milch wird viel weniger reduziert, als das Serum der mit Essigsäure koagulierten Milch. Verf. schließt aus den Ergebnissen, daß die Laktose in der Milch nicht in freiem Zustande vorhanden ist, sondern vergesellschaftet oder gepaart mit stickstoffhaltigen und mit nicht stickstoffhaltigen Substanzen. Letztere verhalten sich gegen polarisiertes Licht, Fehling'sche Lösung und gegen Hefe sehr verschieden. — Wegen der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. *Max Müller.*

E. Fuld und **J. Wohlgemuth:** Über eine neue Methode zur Ausfällung des reinen Caseins aus der Frauenmilch durch Säure und Lab, sowie über die Natur der labhemmenden Wirkung der Frauenmilch. (Biochem. Zeitschrift 1907, **5**, 118—142.) — Die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit sind die folgenden: 1. Verff. konnten zeigen, daß eine Aufbewahrung von tierischen Flüssigkeiten in gefrorenem Zustande, wie sie von Ehrlich mit großem Erfolg eingeführt wurde, nicht in allen Fällen mit Sicherheit die Wiederherstellung einer Lösung von den früheren Eigenschaften durch das Auftauen zuläßt; es wird bei derartigen Untersuchungen in Zukunft in jedem Einzelfall nötig sein, festzustellen, ob solche Änderungen eintreten oder nicht. 2. Die Ungerinnbarkeit der Frauenmilch mit den üblichen Gerinnungsmitteln liegt hauptsächlich (im Falle der Säurefällung) oder großenteils (im Falle der Verkäsung) an ihrem für derartige Vorgänge ungeeigneten physikalischen Zustand. 3. In der Aufbewahrung der Frauenmilch in gefrorenem Zustand während der Dauer von mindestens dreimal 24 Stunden ist ein Mittel gegeben, um der Milch die zum Zustandekommen dieser Reaktionen erforderlichen Eigenschaften zu erteilen. In vielen Fällen genügt indessen bereits eine weit kürzere Zeit, zumal zur Ermöglichung der Reaktion bei Gegenwart von Säure, mit oder ohne Lab. 4. Durch dieses Verfahren vermochten die Verff. zum erstenmal eine Labgerinnung der Frauenmilch ohne Säurezusatz bloß durch Steigerung ihres an sich unzureichenden Gehaltes an Chlorcalcium herbeizuführen. 5. Derartig fällbar gemachte Frauenmilch geht ihres labhemmenden Vermögens gegenüber gewöhnlicher Kuhmilch verlustig, eine Veränderung, die weder in diesem Umfang noch mit dieser Sicherheit in anderer Weise erreicht werden kann. Insbesondere erwies sich das Kochen sowohl wie das Erhitzen auf 70° bei den Versuchen im Gegensatz zu älteren Erfahrungen als fast gänzlich einflußlos. 6. Die Hemmungswirkung ist nicht gegen den Ausfällungsprozeß, sondern gegen die Enzymwirkung selbst gerichtet. 7. Auch die Kuhmilch erlangt bei längerer Aufbewahrung in gefrorenem Zustande eine leichtere Gerinnbarkeit als vordem. 8. Ähnlich, wie dies von letzterer Milchart seit langem bekannt ist, nur in noch stärkerem Maße, läßt die Frauenmilch während des Gefrierens Milchflocken sich bilden, deren Auflösung durch das Auftauen nicht gelingt. 9. Als einheitliche Erklärung aller dieser Vorgänge kann angenommen werden, daß das Casein der Frauenmilch sowohl für die schlechte Gerinnbarkeit dieser selbst, als der mit ihr gemischten Kuhmilch verantwortlich zu machen ist. 10. Es konnte nachgewiesen werden, daß die Differenz der Molken hierbei unbeteiligt ist. 11. Durch das Gefrorenhalten erfährt nach Annahme der Verff. das Korn des Caseins eine Vergröberung, welche die Ausfällung mit den betreffenden Reagenzien, aber auch die spontane Ausscheidung begünstigt. 12. Die Dauer der Abkühlung läßt sich nicht durch

größere Intensität derselben ersetzen. Selbst die Temperatur der flüssigen Luft bleibt, während kürzerer Zeit angewendet, ohne Wirkung. 13. Es muß daher in der Kälte sich ein fortlaufender Prozeß abspielen, der die in der Arbeit festgestellten Ergebnisse allmählich, jedoch in irreversibler Weise, nach sich zieht. 14. Die Analyse der bei dem Gefrieren salzhaltiger Eiweißlösungen sich abspielenden Vorgänge führt zu dem Schluß, daß die Teilchen der Eiweißstoffe sowohl zueinander wie zu den Teilchen einer konzentrierten Mutterlauge oder Sole eine benachbarte Stellung einnehmen. Diese räumliche Lagebeziehung gibt die Möglichkeit und die mutmaßliche Ursache ab für die angenommene Größenzunahme der Elementarpartikel. Dabei sind die einzelnen Teile der Sole als flüssige kleinste Einschlüsse innerhalb der scheinbar einheitlichen Eismasse anzusehen. *Max Müller.*

H. Droop Richmond: Die Zusammensetzung der Milch. (Analyst 1907, **32**, 141—144.) Von 13513 in dem Laboratorium der Aylesbury Dairy Company untersuchten Milchproben teilt der Verf. die durchschnittliche Zusammensetzung während der Monate des Jahres 1906 mit. Der Gehalt an Fett differierte zwischen Abend- und Morgenmilch um 0,33%. Wie in früheren Jahren war auch diesesmal der Fettgehalt am niedrigsten im Juni, am höchsten im November, die fettfreie Trockensubstanz am niedrigsten im Juli, August und September. Eine auffallende Zusammensetzung zeigte die Milch einer einzelnen Kuh, nämlich: Spezifisches Gewicht 1,0256, Trockensubstanz 9,16%, Fett 2,15%, Zucker 2,97%, Protein 3,29%, Mineralbestandteile 0,75%, fettfreie Trockensubstanz 7,01%, Säuregrad 11, Aldehydzahl 19,5°. Wie bei den meisten Proben mit niedriger fettfreier Trockensubstanz, ist auch hier der Ausfall ganz auf den Zucker zurückzuführen. — Interessant ist auch die Zusammensetzung einer Frauenmilch, die auffallend geringe Mengen an fettfreier Trockensubstanz und Zucker aufwies und vom Kinde nicht vertragen wurde: Trockensubstanz 9,42%, Fett 2,65%, Zucker 4,59%, Protein 1,99%, Asche 0,19%, fettfreie Trockensubstanz 6,77%, Zeiss-Refraktion des Fettes bei 35°, 51,8°. — Die Untersuchung einer gekochten Milch und der auf ihrer Oberfläche gebildeten Haut ergab folgendes:

	Ursprüngliche Milch	Gekochte Milch	Milchhaut
Spezifisches Gewicht	1,0372	1,0425	—
Trockensubstanz	12,45	15,45	43,50
Fett	3,45	3,95	24,90
Mineralbestandteile	0,75	0,96	1,55
Fettfreie Trockensubstanz	9,00	11,50	18,60
Fett auf 9% fettfreie Trockensubstanz	3,45	3,10	12,16
Fett in Milch + Haut für 9% fettfreie Trockensubstanz auf relative Mengen bezogen	—	3,37 (Gekochte Milch und Milchhaut zusammen)	

Trotzdem demnach die Haut einen hohen Fettgehalt besitzt, ist dieser zum größten Teil auf die Konzentration zurückzuführen; die durch Kochen entfernte Fettmenge wird überreichlich durch die Konzentration kompensiert. *C. A. Neufeld.*

J. Handby Ball: Die Zusammensetzung irischer Milch während der Wintermonate. (Analyst 1907, **32**, 202—208.) — Die vom Verf. untersuchten Proben stammten aus einem Gebiete von etwa 15 Meilen (engl.) im Umkreise von Limerick in Irland. Wie aus seinen, durch graphische Darstellungen ergänzten Tabellen hervorgeht, fiel die Reichert-Meißl'sche Zahl des aus der Milch gewonnenen Butterfettes stetig von 28,2 (Mitte Oktober) bis 21,9 (Anfang Januar), um dann wieder gleichmäßig auf 30,9 (Ende März) anzusteigen; gleichzeitig fiel die Polenske-Zahl von 2,5 auf 1,4 und stieg wieder auf 1,9. Die Werte für die Verseifungszahl

und für die Refraktion (Zeiß-Butterrefraktometer bei 45°) fallen und steigen nicht so gleichmäßig, indessen nehmen erstere auch von Ende November (224,8) bis Anfang Januar (218,8) ab, um gegen Ende März wieder in die Höhe zu gehen (226,8). Die Erklärung für diese Erscheinungen sucht der Verf. in der Menge und Beschaffenheit der Milch, deren Gehalt an Fett am niedrigsten (3,21 %) im April ist, dann langsam im Juni auf 3,34 % anwächst und bis Ende August konstant bleibt. Im September nimmt er weiter zu und erreicht sein Maximum (4,57 %) im Dezember, zu welcher Zeit die ganze Milch von Kühen in einem vorgeschrittenen Laktationsstadium stammt. Die Zeit der niedrigsten Reichert-Meißl-Zahl fällt mit der des höchsten Fettgehaltes zusammen. Sobald die Milch frisch milchender Kühe erscheint, steigt die Reichert-Meißl-Zahl schnell an, während der Fettgehalt fällt. Es ließen sich nach Ansicht des Verf's. in der Beschaffenheit der Butter viel gleichmäßigere Verhältnisse erzielen, wenn die irischen Landwirte ihre Kühe in regelmäßigen Zwischenräumen zum Kalben bringen würden, statt daß diese wie jetzt alle regellos durcheinander kalben. Untersuchungen von Butterproben anderer Gegenden Süd-Irlands zeigten, daß diese Verhältnisse auch dort bestehen. *C. A. Neufeld.*

A. Böhme: Ernährungsversuche mit Perhydrasemilch. (Deutsch. med. Wochenschr. 1906, **32**, 1729—1733.) — Much und Römer haben vor einiger Zeit ein Verfahren zur Gewinnung einer sterilen, besonders von lebenden Tuberkelbazillen freien, in ihren sonstigen Eigenschaften aber unveränderten Milch angegeben (Beiträge zur Klinik d. Tuberkulose, Bd. 5.) Nach der Vorschrift dieser Forscher wird in das Melkgefäß eine kleine Menge Merck'sches reines, 30 %-iges Wasserstoffsuperoxyd (Perhydrol) vorgelegt und zwar werden 3,3 ccm Perhydrol auf 1 l Milch zugegeben. Die keimarme Milch kommt also sofort beim Austritt aus dem Euter mit dem Desinfektionsmittel in Berührung. Nach 6—8 Stunden, während dessen die Milch dunkel aufbewahrt werden muß, wird sie 1/2 Stunde auf 52° erhitzt, dann noch 2—12 Stunden im Dunkeln aufbewahrt, um dann mit der von dem Behring-Werk in Marburg hergestellten Katalase versetzt zu werden. 0,25 ccm dieser Katalase genügen für 1 l Wasserstoffsuperoxydmilch. Nach Ablauf der in kurzer Zeit sich abspielenden Wasserstoffsuperoxydzersetzung ist die Milch gebrauchsfertig und kann, vor Licht geschützt, auch lange aufbewahrt werden. (Much und Römer, Berl. klin. Wochenschr. 1906, Nr. 30/31.) Als Resultat der vom Verf. angestellten klinischen Ernährungsversuche an Säuglingen ergab sich, daß die Perhydrasemilch für Kinder und Säuglinge (auch kränkliche) über 1/4 Jahr eine geeignete Säuglingsernährung darstellt, die einer gekochten Milch bester Beschaffenheit mindestens ebenbürtig ist. Die größere Gewichtszunahme mancher Kinder und das Schwinden der Rachitis scheinen sogar für eine direkte Überlegenheit der Perhydrasemilch zu sprechen. Sobald es gelingt, die noch bestehenden technischen Schwierigkeiten zu beseitigen und die Herstellungskosten zu verringern, dürfte die Perhydrasemilch, die der bisherigen Marktmilch weit vorzuziehen ist, eine große praktische Bedeutung für die Milchversorgung gewinnen. Eine spezifisch günstige Beeinflussung chronischer Verdauungsstörungen, wie sie von Monrad und Hohlfeld für rohe Milch behauptet worden ist, ließ sich durch die Versuche nicht nachweisen. Ganz junge, schwächliche Säuglinge vertragen anscheinend die Perhydrasemilch weniger gut als gekochte Milch. *Max Müller.*

Cecil Revis: Die schnelle Bestimmung der Trockensubstanz in Milch. (Analyst 1907, **32**, 284—286.) — Das einzige schnelle Verfahren zur direkten Bestimmung der Milchtrockensubstanz ist das von Stokes, bei welchem die Milch in Schalen auf dem Wasserbade eingedampft wird, nachdem sie durch Zusatz einiger Tropfen 10 %-iger alkoholischer Essigsäurelösung koaguliert wurde; zugleich wird hierdurch die Hautbildung verhindert und das Eintrocknen beschleunigt. Wie Segin (Milchwirtsch. Zentralbl. 1906, **2**, 115) aber nachweist, liefert dieses Ver-

fahren Ergebnisse, die bis zu 0,4 %, durchschnittlich 0,2 %, zu hoch ausfallen. Der Verf. schlägt daher vor, an Stelle der Essigsäure Aceton zu nehmen: 2,5 g Milch werden in eines der flachen Stokes'schen Schälchen gewogen oder gemessen, man gibt 1 ccm Aceton hinzu und erwärmt 12 Minuten auf dem Wasserbade. Das Aceton siedet schwach und fällt dabei die Eiweißstoffe aus, während die Trockensubstanz in zwei Schichten geteilt oder als wabenförmige Masse zurückgelassen wird, die nach zweistündigem Einstellen in den Wassertrockenschrank vollständig getrocknet wird. Die Resultate sind höher als die mit der Methode der Society of Public analysts (Analyst 1888, **13**, 26, 62) erhaltenen, aber die Differenz ist ganz konstant und beträgt 0,09 %. *C. A. Neufeld.*

A. Burr: Fettbestimmung in Rahm nach dem Eintrocknungsverfahren von Mats Weibull. (Milchwirtsch. Zentralbl. 1907, **3**, 161—168.) — Beim Eintrocknungsverfahren nach Weibull wird der Trockensubstanzgehalt des Rahms in gewöhnlicher Weise bestimmt und aus diesem mittels einer Formel der Fettgehalt berechnet. Nach Mats Weibull ist das Verhältnis zwischen Fett und Trockenmasse (ausgedrückt in Hundertsteln des Rahms): $t = f + \left(\frac{100-f}{100}\right) \times 8{,}7$, wobei t = Trockenmasse, f = Fettgehalt und 8,7 = die Konstante für fettfreie Trockensubstanz in der Milch bezw. Rahm bedeutet. Aus der Trockensubstanz t läßt sich der Fettgehalt nach der Formel $f = 1{,}1 \times t - 9{,}5$ ermitteln. Um die Berechnung zu ersparen, hat Weibull eine Tabelle für Rahm mit 10—40 % Fett aufgestellt. 43 Rahmproben hat Verf. nach dem genannten Verfahren und gleichzeitig nach Gottlieb untersucht. Die höchste Differenz betrug 0,69 % und der Durchschnitt aller Differenzen 0,249 %. Die Eintrocknungsmethode kann das gewichtsanalytische Verfahren nicht ersetzen, gestattet aber eine schnelle Feststellung einer Fälschung. Man bestimmt das Fett nach einer Schnellmethode in der Centrifuge und aus der Trockensubstanz nach dem Weibull'schen Verfahren. Gewässerter Rahm wird nach der letzteren Methode einen niedrigeren Fettgehalt geben, da das Rahmserum zu wenig Trockensubstanz enthält. *P. Buttenberg.*

Cecil Revis und **G. A. Payne:** Die Bestimmung der Salicylsäure in Milch und Rahm. (Analyst 1907, **32**, 286—288.) — Eine Fehlerquelle bei der Bestimmung der Salicylsäure in Milch und Rahm besteht darin, daß das zur Ausfällung des Fettes und der Eiweißstoffe gewöhnlich angewandte Quecksilbernitrat einen Teil der Salicylsäure mit ausfällt, daß die Eiweißstoffe auch Salicylsäure mitreißen und daß ein weiterer Teil der letzteren vom Fett in Lösung gehalten wird. Zur Vermeidung dieser Schwierigkeiten empfehlen die Verff. folgendes Verfahren: 20 ccm Milch oder 20 g Rahm werden in einem Kölbchen oder einem Wägeglase mit Glasstöpsel von wenigstens 75 ccm Inhalt mit Normal-Natronlauge gegen Lackmuspapier genau neutralisiert; die hierzu verbrauchten ccm werden notiert. Man gibt sodann 40 ccm neutralen absoluten oder rektifizierten Alkohol hinzu, bindet den Glasstopfen fest, setzt das Gefäß in heißes Wasser von etwa 95° und läßt es dort unter zeitweiligem Umschütteln 15 Minuten lang stehen. Dann kühlt man ab und gibt soviel Wasser hinzu, als dem Volumen der ausgefällten Eiweißstoffe und des Fettes entspricht, abzüglich der zur Neutralisation verbrauchten ccm Normallauge. Bei Anwendung von 20 ccm Milch sind für diese Korrektur 2 ccm nötig, bei Rahm richtet sich dieser Zusatz nach dem Fettgehalte; er beträgt bei Anwendung von 20 g Rahm für 55 % Fett 12,5 ccm Wasser, für 50 % Fett 11,4 ccm, für 40 % Fett 9,3 ccm und für 30 % Fett 7,2 ccm Wasser. Jetzt wird der Inhalt des Gefäßes zentrifugiert oder durch ein trockenes Filter filtriert. 40 ccm des Filtrates werden in einem 500 ccm-Kolben mit 100 ccm Wasser verdünnt und mit Natronlauge deutlich alkalisch gemacht, hiervon werden 60 ccm langsam abdestilliert. Der Rückstand wird in einen 250 ccm-Meßkolben

übergeführt und nach Zusatz von 2 ccm Kaliumquecksilberjodid (1,35 g Quecksilberchlorid und 3,32 g Kaliumjodid in 64 ccm Wasser gelöst und mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt) zur Marke aufgefüllt (bei Rahm fügt man zur Kompensierung der erfolgenden leichten Eiweißausscheidung noch 1 ccm Wasser mehr hinzu). Nach einigen Minuten filtriert man durch ein trockenes Filter; von diesem Filtrat werden 100 ccm dreimal mit je 20 ccm Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge werden in einem Scheidetrichter zweimal mit einigen ccm Wasser gewaschen; darauf gibt man etwa 20 ccm Wasser und einen Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und läßt soviel $^1/_{10}$ N.-Natronlauge zulaufen, bis beim Schütteln die untere Schicht dauernd rot gefärbt bleibt; man gibt noch 1 ccm Lauge im Überschuß hinzu, schüttelt tüchtig und läßt die wässerige Schicht in einen 100 ccm-Meßkolben laufen. Die ätherische Lösung wird noch einmal mit 20 ccm Wasser plus 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge und zum Schluß noch einmal mit 20 ccm Wasser ausgeschüttelt. Die in dem Meßkolben vereinigten wässerigen Auszüge werden mit der, den verbrauchten ccm $^1/_{10}$-Lauge äquivalenten Menge $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure versetzt, dann wird bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. In dieser Lösung wird die Salicylsäure in üblicher Weise auf kolorimetrischem Wege mittels Eisenalaun bestimmt. Die mitgeteilten Kontrollversuche sprechen für die Genauigkeit des Verfahrens.

C. A. Neufeld.

H. Droop Richmond und **E. H. Miller:** Konservierungsmittel in Milch. (Analyst 1907, **32**, 144—154.) — I. Die Milchsäuerung und die Wirkung der Konservierungsmittel darauf. Der Säuregrad der Milch ist abhängig von 1. der Zahl und der Art der anwesenden säurebildenden Bakterien; 2. der Schnelligkeit, mit welcher sie sich vermehren und Milchsäure oder andere Säuren bilden; 3. der Art und der Menge der Substanzen, welche das Wachstum dieser Organismen oder ihre Fähigkeit, Milchsäure zu bilden, hemmen und 4. der Temperatur. Die Verff. haben durch zahlreiche Versuche festgestellt, daß der Säuregrad der Milch mit ziemlicher Genauigkeit als eine Funktion von Zeit und Temperatur ausgedrückt werden kann. Für die Temperatur von 20° C z. B. stellten sie folgende Zahlen fest:

Stundenzahl	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	70	80	90	100	110	120
Acidität	0	0,1	0,3	2,5	6,0	13,0	29,0	50,0	62,0	70,0	74,0	79	82	85	88	91	93

Die Säuregrade werden durch Titration der Milch mit $^1/_{10}$ N.-Strontianlösung gegen Phenolphthalein festgestellt. Als „Säuregrad" gilt die für 1 l Milch verbrauchte Anzahl ccm N.-Alkali. Wenn man die Resultate graphisch darstellt, so sieht man, daß die Kurve für den entwickelten Säuregrad scharf ansteigt bei 45° und bei 65°; ersterer Punkt ist derjenige, wo das Wachstum der Mikroorganismen aufhört, der zweite, wo die Milch spontan gerinnt. Zwischen 15° und 35° ist der Einfluß der Temperatur ganz regelmäßig: für je 10° Temperatursteigerung nimmt die Acidität um 2,075 zu. Die Verff. haben über die Wirkung verschiedener, als Konservierungsmittel für Milch empfohlener Stoffe auf die Milchsäuerung Untersuchungen angestellt; solche sind Salicyl-, Benzoe- und Phthalsäure, β-Naphthol, Abrastol (Calcium-β-Naphtholsulfonat), Natrium-β-Naphtholsulfonat, Resorcinol, Phloroglucinol; Cyllin; Fluornatrium, Fluorkalium, Natriumsulfit, Kaliummetabisulfit, Borate. Zu den Versuchen wurden Milchproben mit 0,2, 0,1, 0,05 und 0,025 % der betreffenden Substanz bei 20° C gehalten, und in bestimmten Zeitabschnitten der entwickelte Säuregrad bestimmt. Als „entwickelter Säuregrad" bezeichnen die Verff. die Differenz zwischen der durch Titration festgestellten Acidität minus der anfangs bestimmten normalen Acidität der Milch. Die so erhaltenen Ergebnisse finden sich in der Arbeit graphisch dargestellt. Als beachtenswert ist folgendes hervorzuheben: a) Die konservierende Wirkung von Benzoe-, Salicyl- und Borsäure ist annähernd proportional der zugesetzten Menge dieser Säuren. b) Bei den Fluoriden, Sulfiten und Phenolen

nimmt die konservierende Wirkung bei Anwendung größerer Zusätze zu; kleine Zusätze dagegen scheinen, im Vergleich mit der Kontrollmilch, die Säuerung der Milch zu beschleunigen. Dies deutet darauf hin, daß sich zwischen der zugesetzten Substanz und einem Milchbestandteil eine Reaktion vollzieht. So binden Fluoride das vorhandene Calcium zu unwirksamem Calciumfluorid; Sulfite scheinen oxydiert zu werden, die Phenole scheinen sich mit Eiweißstoffen zu verbinden. c) Die Haltbarkeit der Milch wird durch die Konservierungsmittel nur auffallend wenig verlängert. Nur bei höheren Temperaturen lohnt sich deren Zusatz, um die Säuerung aufzuhalten. Jedenfalls verursacht die Abkühlung der Milch um einige Grade weniger Kosten und erreicht dieselbe Wirkung, wie der Zusatz von Konservierungsmitteln, sodaß die Anwendung letzterer in keiner Weise gerechtfertigt ist. — II. Bemerkungen über den Nachweis und die Bestimmung von Konservierungsmitteln. Nachweis von Benzoaten. Der Nachweis des vielfach unter allerhand Phantasienamen als „nicht nachweisbar" in den Handel gebrachten Natriumbenzoates ist sehr einfach. Man läßt die Milch durch Zusatz von Essigsäure gerinnen und extrahiert das Serum mit einem Äther-Petroläthergemisch oder mit Chloroform, schüttelt dann die Lösung mit wenig Wasser aus, setzt diesem etwas Phenolphthalein und tropfenweise verdünnte Alkalilauge bis zur Rosafärbung zu; man erhält auf diese Weise die in der Milch vorhandene Benzoesäure in wenigen ccm Lösung und stellt mit dieser folgende üblichen Reaktionen an: a) Eisenchlorid gibt einen in Essigsäure unlöslichen gelbbraunen Niederschlag; b) bei Reduktion durch Magnesium in saurer Lösung wird Benzaldehyd gebildet; c) beim Eintrocknen mit Natronkalk und Glühen in einem indifferenten Gasstrom wird Benzol gebildet (charakteristischer Geruch), welches in Nitrobenzol (Geruch) übergeführt, zu Anilin reduziert, diazotiert und mit β-Naphthol in alkalischer Lösung kondensiert werden kann (rote Farbe). d) Setzt man nach dem Eintrocknen 2 ccm Anilin und 0,02 g salzsaures Rosanilin hinzu und kocht 20 Minuten lang, so entsteht eine blaue Farbe; e) erhitzt man nach dem Eintrocknen mit Schwefelsäure und Gerbsäure, so bildet sich Anthragallol; wenn man alkalisch macht, entsteht eine Rotfärbung. Alle diese Reaktionen wurden mit minimalen Mengen Benzoesäure erhalten; es gelingt ohne Mühe bei Anwendung von 50 ccm Milch 0,03% Benzoesäure nachzuweisen. — Nachweis von β-Naphtol: Man bereitet sich eine diazotierte Benzidinlösung (1 g Benzidin, 1 g Natriumnitrit, 4 ccm starke Salzsäure und 100 ccm Wasser) und neutralisiert sie gegen Phenolphthalein; beim Zusatz einiger Tropfen zu wenigen ccm Milch entsteht eine rote Färbung, wenn β-Naphthol vorhanden ist. Alkalische Reaktion ist dabei zu vermeiden. — Zur Bestimmung der Borsäure verfahren die Verff. folgendermaßen: Eine abgemessene oder gewogene Menge Milch wird mit der Hälfte ihres Volumens 0,5%-iger Phenolphthaleinlösung versetzt; hierzu gibt man Alkali bis zum Auftreten der Rosafärbung; dann kocht man, titriert während des Kochens mit Säure zurück bis zum Verschwinden der Färbung und schließlich mit $^1/_{10}$ N.-Alkali bis wieder eine schwache Rosafärbung erscheint; jetzt setzt man 30% Glycerin hinzu und fährt fort mit $^1/_{10}$ N.-Alkali zu titrieren. Nach Abzug der beim blinden Versuch mit dem Glycerin erhaltenen Menge multipliziert man die für die Schlußtitration verbrauchten ccm Alkali mit 0,0062 und erhält so die vorhandene Borsäure. *C. A. Neufeld.*

M. Siegfeld: Die Einwirkung mäßiger Wärme auf das Labferment. (Milchwirtsch. Zentralbl. 1907, **3**, 426—430.) — Bei Labprüfungen ist zu beachten, daß die Labstärke verschiedenen Einflüssen unterworfen ist; höhere Temperaturen setzen die Wirkung des Labes herab oder zerstören sie ganz. Beim Stehenlassen der Lablösung nimmt deren Labstärke schon bei gewöhnlicher Temperatur ab. Um eine Abschwächung des Fermentes durch hydrolytische Spaltungen zu vermeiden, müssen Labpräparate zur Herstellung der notwendigen Lösungen mit Kochsalzlösung

verdünnt werden. Man wählt dazu am zweckmäßigsten eine halbgesättige Kochsalzlösung. Die Labfähigkeit einer wässerigen Lösung wird bei 40° schon in einer Stunde so gut wie zerstört. Bei einem Gehalte von 10 % Kochsalz erfolgt unter gleichen Bedingungen die Abnahme der Wirkung ungefähr um die Hälfte und bei mit Kochsalz gesättigter Lösung etwa um 10—14 %. *P. Buttenberg.*

Theodore Issajeff: Anweisungen zur Herstellung von Camembert-Käse. (Storrs Agric. Experim. Station, Bull. No. 46.) — Die mit Abbildung versehene Monographie beschreibt die technischen Einrichtungen zur Herstellung des Camembertkäses. Während in der Normandie der Käse die für seine Entwickelung günstigen Bedingungen in der Natur antrifft, muß er in Amerika besonders mit dem Erreger des charakteristischen Camembert-Aromas, mit Penicillium Camemberti, geimpft werden; daneben empfiehlt sich noch eine Impfung mit Oidium lactis. Auf die näher beschriebenen Einzelheiten des Salzens und Reifens der Käse soll hier nicht weiter eingegangen werden. Von größerem Interesse sind die verschiedenen vorkommenden Schädlinge. Häufig wird die Ansiedelung von Hefe auf der Oberfläche beobachtet, wodurch letztere schleimig und klebrig und das Reifen der Käse aufgehalten wird. Vielfach siedeln sich auch andere Schimmelarten an, die den Käse mit grünen, braunen oder schwarzen Flecken bedecken und ihm einen unangenehmen bitteren Geschmack erteilen. Diese Schimmel hindern oft den Camembertpilz im Wachstum, manchmal werden sie aber von letzterem überwuchert, wodurch jedoch der durch sie verursachte Mißgeschmack nicht verschwindet. Durch Sterilisation kann diese Plage bekämpft werden. Durch zu schnelles Trocknen und Mangel an Feuchtigkeit im Reifungsraum werden die Käse leicht zu trocken; durch zu niedrige Temperatur bei der Bereitung und durch einen zu geringen Säuregrad der Milch, wie auch durch einen zu hohen Feuchtigkeitsgehalt im Reifungsraum werden sie zu feucht und schlecht von Geschmack. Milben, die sich auf der Oberfläche ansiedeln, verzehren den Camembertpilz und verhindern so das Reifen der Käse; durch Desinfektion können sie bekämpft werden. Zu erwähnen ist ferner noch die Käsemade, die aus den auf die Oberfläche der Käse gelegten Eiern einer kleinen Fliegenart ausschlüpft und die Käse unansehnlich macht und verdirbt. *C. A. Neufeld.*

Grimmer: Bericht über die Arbeiten auf dem Gebiete der Milchchemie und des Molkereiwesens im ersten Halbjahr 1907. (Milchwirtsch. Zentrbl. 1907, **3**, 329—340.)

G. Teyxeira: Die Milchindustrie in Perugia. (Staz. sperim. agrar. ital. 1906, **39**, 706—718; Chem. Zentrbl. 1907, I, 653.)

A. Burr: Die Ziegenmilch, ihre Eigenschaften und Verwertung. (Milch-Ztg. 1907, **36**, 219—220, 229—230 u. 241—242.)

A. Burr: Die Eselinmilch, ihre Eigenschaften und Zusammensetzung. (Milch.-Ztg. 1907, **36**, 553—555.)

A. Burr: Eigenschaften und Zusammensetzung der Schweinemilch. (Milch-Ztg. 1907, **36**, 565—566.)

Über die Herstellung von französischem Käse. (Milch-Ztg. 1907, 36, 409—410.)

Butter, Speisefette und Öle.

J. Lifschütz: Studien über den Ursprung und die Bildung des Cholesterins. (Zeitschr. physiol. Chem. 1908, 55, 1—7.) — Verf. hat durch Oxydation von Ölsäure mit Permanganat in Eisessiglösung geringe Mengen eines Körpers erhalten, welcher sowohl mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure wie auch mit Chloroform und Schwefelsäure Cholesterinreaktionen gab. Außerdem erhielt er in größeren Mengen eine in Benzin unlösliche Säure, welche er als eine Polycarbonsäure

des Cholesterins anspricht. Hieraus schließt Verf., daß zwischen der Ölsäure und dem Cholesterin ähnliche genetische Beziehungen bestehen, wie zwischen den Bestandteilen des Bienenwachses oder denen des Liebermann'schen Coccerins, dem coccerinsauren Coccerylalkohol. *A. Scholl.*

C. Neuberg und **E. Rosenberg:** Verwandlung von optisch-inaktivem Triolein in ein optisch-aktives Glycerid und eine optisch-aktive Säure. (Biochem. Zeitschrift 1908, **7**, 191—198.) — Zur praktischen Ausführung des Versuches gingen Verff. von dem vollständig durch 6 Atome Brom bromierten, synthetischen Triolein (Dibromstearinsäure-triglycerid) aus und ließen hierauf pflanzliche Lipase wirken. Dabei entsteht rechtsdrehende freie Dibromstearinsäure und ein gleichfalls rechtsdrehendes Dibromstearinsäureglycerid. *Max Müller.*

W. Fahrion: Beiträge zur Fettanalyse. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 434—436.) — Die Untersuchungen lieferten folgende Ergebnisse: Beim Erhitzen der ungesättigten Fettsäuren tritt Oxydation und Polymerisation ein, Säurezahl und Jodzahl sinken. Die Autoxydationsprodukte erhalten außer der Carboxylgruppe noch weiteren basischen Wasserstoff, sodaß mit fortschreitender Autoxydation die Verseifungszahl steigt. Ferner spalten die Autoxydationsprodukte sekundär Wasser ab, was zu einem Gewichtsverlust und zur Entstehung geringer Mengen von Neutralkörpern (wahrscheinlich Laktonen) führt. Um die durch die Veränderung der Fettsäuren bedingten Irrtümer zu vermeiden, kann man dieselben entweder höchstens bei Wasserbadtemperatur trocknen und das mittlere Molekulargewicht aus der Verseifungszahl bestimmen oder man wiegt die Fettsäuren nicht als solche, sondern in Form der neutralen Kali- oder Natronsalze unter Berücksichtigung der verbrauchten Alkalis. Bei der Bestimmung des Unverseifbaren durch Ausschütteln der Seifenlösung ist der Petroläther dem Äther vorzuziehen. *A. Hasterlik.*

C. Harold Wright: Eine Temperaturkorrektur für das spezifische Gewicht sämtlicher Öle, Fette und Wachse. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1907, **26**, 513—515.) — Der Verf. hat den Ausdehnungskoeffizienten für Öle, Fette und Wachse mittels der Formel von Allen (Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, **15**, 67) berechnet; diese lautet $m = \frac{S_t - S_T}{S_t \cdot T - S_T \cdot t}$, wobei S_t und S_T die spezifischen Gewichte bei den Temperaturen t und T bedeuten. Der Ausdehnungskoeffizient m berechnet sich nach dieser Formel für 30 verschiedene Öle, Fette und Wachse zu 0,0007; die Abweichungen bei den verschiedenen Ölen etc. von dieser Zahl sind so gering, daß sie in der Praxis vernachlässigt werden können. Mit Hilfe dieses Ausdehnungskoeffizienten nun kann man das bei t^0 bestimmte spezifische Gewicht (bezogen auf Wasser von $15{,}5^0 = 1$) auf das spezifische Gewicht von $15{,}5^0$ umrechnen. Dies geschieht nach der Formel: $S_t : S_T = (1 - m\,t) : (1 - m\,T)$; setzt man hier $t = 15{,}5^0$ und $m = 0{,}0007$, so erhält man schließlich:

$$S_{15,5} = S_T \times \frac{0{,}98915}{1 - 0{,}0007 \cdot T}.$$

Beim Vergleich der so berechneten spezifischen Gewichte verschiedener Öle mit den bei $15{,}5^0$ direkt bestimmten ergab sich in keinem Falle eine über 0,0004 hinausgehende Differenz. *C. A. Neufeld.*

R. Adan: Apparat zur Bestimmmung des Schmelzpunktes fester Fette. (Bull. Soc. Chim. de Belgique 1907, **21**, 139.) — Der Apparat besteht aus einem an der unteren Fläche durchlochten würfelförmigen Glasgefäße. Das mit dem Fett beschickte Gefäß wird im Luftbade erwärmt. Der Schmelzpunkt ist erreicht, wenn der erste Tropfen von der unteren Durchbohrung fällt. *A. Scholl.*

H. Schicht und **K. Halpern**: Über die Bestimmung der unverseifbaren Bestandteile in Fetten. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 279—282.) — In der Abhandlung werden die bei Bestimmung der unverseifbaren Bestandteile in Fetten möglichen Fehlerquellen eingehend besprochen. Bei entsprechend sachgemäßem Arbeiten erhält man richtige Ergebnisse bei Verwendung von Äther, wie Petroläther. Die Ausführung der Bestimmung gestaltet sich aber bei Benutzung der letzteren viel einfacher, sodaß die Analysen in bedeutend kürzerer Zeit ausführbar sind. Mit Rücksicht auf das Gesagte empfehlen die Verff. für die Bestimmung der unverseifbaren Bestandteile in stark verunreinigten Fetten und solchen von zweifelhafter Herkunft, besonders bei gewissen Sorten von Knochenfett die folgende Arbeitsweise, bei deren Einhaltung man gute Ergebnisse erhält: Etwa 5 g des Fettes werden mit 25 ccm absolutem Alkohol und 3 g festem Alkali, das in möglichst wenig Wasser gelöst wird, eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird die Seifenlösung mit 25 ccm einer 10%-igen Lösung von reinem Chlorkalium versetzt (Prof. Wolfbauer) und viermal mit 200 ccm eines Petroläthers, der keine über 60° siedenden Bestandteile enthält, ausgeschüttelt. Die Petrolätherauszüge werden ohne weiter zu waschen, abgedampft, der Rückstand in 25 ccm absolutem Alkohol gelöst, unter Zusatz von etwas Phenolphthalein mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht, worauf man die Flüssigkeit durch Zusatz von 25 ccm 10%-iger Chlorkaliumlösung verdünnt und mit 200 ccm Petroläther ausschüttelt. Zur Entfernung der letzten Seifenreste aus der Petrolätherlösung wird diese noch einige Male mit je 100 ccm eines 50%-igen Alkohols gewaschen. Die Waschwasser werden nacheinander mit 100 ccm Petroläther ausgeschüttelt, wozu man immer denselben Petroläther verwenden kann. Nachdem man zum Schlusse auch diese Lösung mit 100 ccm Waschalkohol gewaschen hat, vereinigt man die Petrolätherauszüge, dampft sie im gewogenen Kölbchen ab und trocknet bis zur Gewichtskonstanz. Verwendet man keine größere wie die oben angegebene Substanzmenge, so genügt auch die angegebene Menge Lösungsmittel, um selbst aus stark cholesterinhaltigen verfälschten Knochenfetten die unverseifbaren Bestandteile vollständig zu extrahieren. Um ganz sicher zu gehen, daß nicht doch noch unverseifbare Bestandteile der Bestimmung entgangen sind, empfiehlt es sich, die ausgeschüttelte Seifenlösung bis zum Wägen des Unverseifbaren aufzubewahren und für den Fall, daß Mengen bis zu 5% und darüber gefunden wurden, das Ausschütteln fortzusetzen und die Extrakte zu reinigen, um sich von der Richtigkeit der erhaltenen Ergebnisse zu überzeugen. Das abgeschiedene Unverseifbare ist in jedem Falle nach dem Wägen in einer Platinschale zu veraschen, damit man sich davon überzeugt, daß dasselbe auch wirklich aschefrei ist. Verff. betonen, daß sie die bewährte Methode von Spitz und Hönig nicht herabsetzen wollen, doch müsse auf die abnormen Verhältnisse bei der Untersuchung gewisser Knochenfette hingewiesen und der Weg gezeigt werden, auf welchem man zu einer zuverlässigen Bestimmung der unverseifbaren Bestandteile gelangt. *A. Hasterlik.*

Holde: Zur Verwendung alkoholischer Kali- oder Natronlauge bei Bestimmung der Verseifungszahl. (Chem. Rev. Fett- und Harz-Ind. 1907, **14**, 105—107.) — L. Maschke hatte die Frage aufgeworfen, ob zur Bestimmung der Verseifungszahl von Ölen alkoholische Kalilauge oder alkoholische Natronlauge zu benutzen sei. Ulzer, der diese Frage aufgriff, zeigte, daß kohlensaueres Kali in Alkohol stärker löslich sei, als kohlensaures Natron, er hält jedoch diese Fehlerquelle für genügend ausgeglichen, wenn man, wie üblich, sehr starken Alkohol, in welchem die kohlensaueren Alkalien schwer löslich sind, zu den Verseifungslaugen benutzt und einen blinden Versuch bei Bestimmung der Verseifungszahl ausführt. In Gemeinschaft mit Marcusson hat nun Verf. Versuche über die Löslichkeit von kohlensauerem Alkali in Alkohol von 94 und 90 Gew.-% angestellt und

gefunden, daß sich in 50 ccm 94%-igem Alkohol 0,031 g Kaliumcarbonat und 0,008 g Natriumcarbonat und in 50 ccm 90%-igem Alkohol 0,027 g Kaliumcarbonat und 0,019 g Natriumcarbonat lösen. Demnach lösen sich in 90 und 94%-igem Alkohol merklich größere Mengen Kaliumcarbonat als Natriumcarbonat, aber zwischen der Löslichkeit von Kaliumcarbonat in 94 und in 90%-igem Alkohol war im Gegensatz zum Verhalten des Natriumcarbonats, das sich in verdünnterem Alkohol leichter als in stärkerem Alkohol löste, kein erheblicher Unterschied zu bemerken. Dieses scheinbar auffällige Ergebnis erklärt sich dadurch, daß das überschüssige Kaliumcarbonat, mit welchem der 90%-ige Alkohol zur Auflösung des Salzes geschüttelt wurde, dem Alkohol offenbar Wasser entzog. Dieses konnte an dem Auftreten einer wässerigen Schicht von Kaliumcarbonat am Boden des Gefäßes erkannt werden. In 100 ccm alkoholischer 1/2 N.-Kalilauge (Alkohol von 94 Vol.-%) lösten sich bei 16 bis 18° C 0,038 g Kaliumcarbonat, in gleichen Mengen alkoholischer 1/2 N.-Natronlauge bei gleichen Verhältnissen 0,0105 g Natriumcarbonat. Somit löst sich bei Abwesenheit von Ätzkali mehr Carbonat als bei Gegenwart von Ätzkali. Doch konnten, wie besondere Versuche des Verf. zeigten, irgendwelche Unterschiede bei der Verwendung alkoholischer Kalilauge oder Natronlauge praktisch nicht bemerkt werden. Hat man flüssige und sich mit Kalilauge stärker färbende Fette zu verseifen, wie z. B. in Gerbereilaboratorien, so wird man vielfach Natronlauge, sonst wohl meistens alkoholische Kalilauge benutzen. *A. Hasterlik.*

F. T. Shutt, M. C. F. Whitley und **M. A. T. Charron:** Einige Faktoren, welche den Wassergehalt der Butter beeinflussen. (Bull. No. 8 des Ackerbauministeriums, Abt. Milchindustrie, Ottawa, Canada, Jan. 1906; Rev. Génér. du Lait 1906, 5, 450—551.) — Die Versuche der Verff. führten zu folgenden Ergebnissen: Der Wassergehalt der Butter steigt mit der Butterungstemperatur, durch Waschen mit kaltem Wasser wird er erniedrigt, während warmes Waschwasser umgekehrt den Wassergehalt kalt verarbeiteter Butter erhöht. Beim Buttern bei höherer Temperatur ist der Fettverlust am größten. Je dicker das Butterkorn ist, desto größer ist der Wassergehalt. Auch die Zeit des Einsalzens und der Zwischenräume zwischen Einsalzen und Auskneten ist von Bedeutung, eine sofort gesalzene Butter ist wasserärmer als eine nach 24 Stunden gesalzene, und bei längerem Warten nach dem Salzen bis zum Auskneten erhält man trockenere Butter. Die Dauer des Abtropfenlassens und die Salzmenge üben kaum einen Einfluß auf den Wassergehalt aus. *A. Scholl.*

A. Burr: Über einen durch Berührung mit Pergamentpapier hervorgerufenen Geschmacksfehler der Butter. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 1907, **3**, 161—168.) — Es sind eine Reihe von Butterfehlern bekannt geworden, die auf das Einhüllen der Butter in Pergamentpapier oder dessen Ersatzstoffe (Pergamyn, Leonin, fettdichter Pergamentersatz u. s. w.) zurückzuführen sind. Gefürchtet ist Pergamentpapier mit einem hohen Gehalte an Zucker, der einen vorzüglichen Nährboden für unerwünschte Mikroorganismen abgibt. Stark eisenhaltiges Papier kann an Karbol und Tinte erinnernden Geruch erzeugen. Bei Verwendung von stark bleihaltiger Schwefelsäure kann das Papier dieses giftige Metall aufnehmen; ein Pergamentpapier mit 3960,5 mg Blei im kg ist bereits angetroffen. Die beim Glätten und Geschmeidigmachen des Pergamentpapiers verwendeten Salze (Chlorcalcium und Chlormagnesium) können den Geschmack der Butter ungünstig beeinflussen. Ein in der Versuchsstation verwendetes Papier verlieh der Butter einen ölig-harzigen, schwach an Terpentin erinnernden unangenehmen Geschmack und an der Berührungsstelle nahm die Butter, nur einige Millimeter tief, eine klebrig-schmierige Beschaffenheit an. Das Papier war als wasserdichter Pergamentersatz bezogen. Dieses Material besaß einen etwas süßlichen Geschmack und enthielt nur geringe Spuren von Schwefelsäure, Salzsäure und Eisen. Die Feuchtigkeit betrug 6,30% und die Asche 8,77%.

80,12 % der letzteren = 7,02 % des Papieres waren Schwerspat. Der wässerige Auszug der Asche reagierte stark alkalisch und entwickelte mit Säure Schwefelwasserstoff. Ferner ließen sich 0,0125 % Eisen, 0,3 % Zucker und 0,482 % einer klebrigen, öligbitterschmeckenden Substanz (Rückstand des Auszuges mit Äther und Petroläther) nachweisen. Der letztere Körper dürfte als eigentliche Veranlassung des beobachteten Fehlers anzusehen sein. Daß in Pergamentpapier recht häufig — sogar bis zu 1,13 % — Borsäure gefunden ist, soll nicht unerwähnt bleiben. *P. Buttenberg.*

Über die Zusammensetzung der niederländischen Butter, herstammend aus der Staatskontrolle unterstellten Molkereien. Herausgegeben von der Reichsmolkereiversuchsstation zu Leyden (Dr. van Sillevoldt) im Auftrage der Generaldirektion für Landwirtschaft im Ministerium für Waterstaat, Handel und Gewerbe. April bis Juli 1908. (Im Haag, Gebr. J. & H. van Langenhuysen, 1908.) — Die Ergebnisse für die Monate April bis Juli 1908 waren folgende:

April 1908.

Provinz (Butter-Kontrollstation)	Zahl der untersuchten Proben	Reichert-Meißl'sche Zahl 20—22	22—23	23—24	24—25	25—26	26—27	27—28	28—29	29—30	30 u. höher	Die Butterproben mit Reichert-Meißl'schen Zahlen unter 24 entstammten:
Drenthe (Assen)	169	—	—	—	—	3	5	18	44	65	34	—
Süd-Holland (den Haag) . . .	116	—	—	—	1	1	6	32	24	20	32	—
Groningen (Groningen) . . .	78	—	—	—	—	—	4	4	7	21	42	—
Gelderland-Overijssel (Deventer)	245	—	—	—	—	4	31	26	48	84	52	—
Friesland (Leeuwarden) . . .	335	—	—	—	—	2	—	13	68	156	96	—
Nord-Brabant (Eindhoven) . .	338	—	—	—	—	—	1	4	58	160	115	—
Limburg (Maastricht)	337	—	—	—	—	—	—	—	16	53	268	—
Seeland (Middelburg)	20	—	—	—	—	—	—	—	—	1	19	—
Zusammen	1638	—	—	—	1	10	47	97	265	560	658	—
Mai 1908.												
Drenthe (Assen)	154	—	—	—	—	2	7	32	56	41	16	—
Süd-Holland (den Haag) . . .	119	—	—	—	—	2	7	16	26	34	34	—
Groningen (Groningen) . . .	82	—	—	—	—	—	2	12	30	25	13	—
Gelderland-Overijssel (Deventer)	275	—	—	—	—	4	17	32	72	86	64	—
Friesland (Leeuwarden) . . .	308	—	—	1	—	3	1	26	129	126	22	1 Molkerei
Nord-Brabant (Eindhoven) . .	341	—	—	—	—	—	2	22	115	138	64	—
Limburg (Maastricht)	336	—	—	—	—	—	1	1	80	138	116	—
Seeland (Middelburg)	18	—	—	—	—	—	2	1	6	8	1	—
Zusammen	1633	—	—	1	—	11	39	142	514	596	330	—
Juni 1908.												
Drenthe (Assen)	170	—	—	—	—	4	34	62	40	22	8	—
Süd-Holland (den Haag) . . .	116	—	—	—	—	1	5	25	37	31	17	—
Groningen (Groningen) . . .	81	—	—	—	—	1	11	27	30	8	4	—
Gelderland-Overijssel (Deventer)	271	—	—	—	—	2	9	39	103	95	23	—
Friesland (Leeuwarden) . . .	295	—	—	1	3	1	5	53	159	70	3	1 Molkerei
Nord-Brabant (Eindhoven) . .	342	—	—	—	—	—	1	28	104	131	78	—
Limburg (Maastricht)	343	—	—	—	—	—	—	11	58	121	153	—
Seeland (Middelburg)	20	—	—	—	—	3	7	5	3	2	—	—
Zusammen	1638	—	—	1	3	12	72	250	534	480	286	—

Juli 1908.

Provinz (Butter-Kontrollstation)	Zahl der untersuchten Proben	Reichert-Meißl'sche Zahl										Die Butterproben mit Reichert-Meißl'schen Zahlen unter 24 entstammten:
		20—22	22—23	23—24	24—25	25—26	26—27	27—28	28—29	29—30	30 u. höher	
Drenthe (Assen)	171	—	1	9	26	41	54	22	15	3	—	10 Molkereien
Süd-Holland (den Haag) . . .	85	—	—	—	—	2	19	25	27	11	1	—
Groningen (Groningen) . . .	84	—	—	—	—	1	12	26	29	15	1	—
Gelderland-Overijssel (Deventer)	299	—	—	—	6	33	49	87	89	32	3	—
Friesland (Leeuwarden) . . .	311	—	—	—	3	4	34	86	141	42	1	—
Nord-Brabant (Eindhoven) . .	341	—	—	—	—	3	28	85	130	80	15	—
Limburg (Maastricht)	338	—	—	—	1	—	20	82	121	94	20	—
Seeland (Middelburg)	18	—	—	1	3	6	1	5	1	1	—	1 Molkerei
Zusammen	1647	—	1	10	39	90	217	418	553	278	41	11 Molkereien

A. Behre.

J. Delaite und **J. Legrand**: Untersuchungen über die Bestimmung der löslichen und unlöslichen flüchtigen Fettsäuren. (Bull. Soc. Chim. de Belgique 1906, **20**, 230—235.) — Nachdem die Verff. früher gefunden hatten, daß Differenzen zwischen den Reichert-Meißl'schen Zahlen derselben Probe nicht durch einen Kohlensäuregehalt der alkoholischen Verseifungslauge verursacht werden, haben sie jetzt festgestellt, daß die Reichert-Meißl'sche Zahl bei Verwendung alkoholischer Lauge abhängig ist von der Erhitzungsdauer und der Form des Erhitzungsgefäßes. Sie verwenden Porzellanschalen, in welchen der Alkohol schnell verdampft und somit die Konzentration der Lauge rasch steigt. Verff. geben an, daß sich mit Schalen bessere Übereinstimmung zwischen Doppelanalysen erreichen lassen als mit Glaskolben. Mit der Verseifungszeit steigt auch die Reichert-Meißl'sche Zahl, z. B. von 30,0 nach 1/4 Stunde auf 46,5 nach 5—6 Stunden. Diese starke Steigerung erklären Verff. durch eine „Depolymerisation" der Fettsäuren beim Erhitzen. Nach Ramsay soll z. B. die Essigsäure bei 20° die Zusammensetzung $(C_2H_4O_2)_3$, bei 250° $C_2H_4O_2$ und bei 125° $C_3H_6O_3$ besitzen, während nach Horstmann alle diese Säuren einbasisch sind (er erhielt z. B. ein Salz der Essigsäure von der Formel $C_4H_7O_4K$). Verff. nehmen an, daß diese Verhältnisse auch bei der länger dauernden Verseifung mit alkoholischer Lauge statthaben und daß infolgedessen der Verbrauch an Alkali für die Reichert-Meißl'sche Zahl mit der längeren Verseifungsdauer steigt. Um für die Ausführung der Bestimmung eine genaue, zu vergleichbaren Ergebnissen führende Vorschrift aufzustellen, schlagen Verff. folgende Arbeitsweise vor: 5 g Butterfett werden in einer Porzellanschale mit flachem Boden von 12 cm Durchmesser mit 20 ccm alkoholischer Kalilauge vermischt und so auf ein kochendes Wasserbad gesetzt, daß die Schale möglichst vollständig vom Dampf umspült wird. Unter zeitweisem Umrühren verseift man 1/2 Stunde, gerechnet vom beginnenden Sieden des Alkohols an. Die Verseifung des Fettes mittels Glycerinlauge bezeichnen Verff. als roh; sie behaupten, daß Übereinstimmung der von verschiedenen Analytikern mittels dieser Methode erhaltenen Zahlen kaum möglich sei, da der Endpunkt der Verseifung nicht scharf festzustellen sei. Vergleichende Versuche mit alkoholischer Lauge und Glycerinlauge gaben Differenzen von 3—4 Einheiten. Sie verwerfen daher das Glycerinverfahren vollständig, auch bei der Bestimmung der Polenke'schen Zahl. [Die deutschen Chemiker dürften über diesen Punkt wohl etwas anders denken; vergl. Z. 1908, **15**, 661. — Ref.]

A. Scholl.

Klein: Ein Beitrag zum Nachweis von Butterverfälschungen durch Beimengung von Cocosfett zur Naturbutter. (Milchw. Zentralbl. 1907, **3**, 282—288.) — Verf. will das Brullé'sche Verfahren der Vergessenheit entreißen und für Zwecke der Vorprüfung der Butter wieder einführen. Für die verschiedenen angestellten Versuche wurde ein Müncke'sches Oleogrammeter benutzt. Die Ergebnisse waren ermutigende, denn das Verfahren ermöglichte verhältnismäßig schwache Beimengungen (10—20 %) von Cocosfett zur Naturbutter erkennbar zu machen. Kröner machte auf die verschiedenen Färbungen der einzelnen Fettschichten bei Ausführung der Brullé'schen Belastungsprobe aufmerksam und versuchte diese Färbungen durch stärkere Oxydationsmittel intensiver zu erhalten. Hiernach ersieht man, daß nur reine Naturbutter die intensive Dunkelfärbung nach dem Kochen und Abkühlen erreicht, wogegen die reinen Pflanzenfette selbst ganz hell bleiben. Die Mischungen mit 10 % Pflanzenfett sind bisweilen auch ziemlich dunkel, werden es jedoch nicht so weit, daß man sie mit denen von Naturbutter verwechseln könnte. Von 20 % an sind die Proben schon als zuverlässig zu bezeichnen. Das Verfahren ist noch einfacher wie das Brullé'sche. *A. Hasterlik.*

M. Siegfeld: Die Polenske'sche Zahl. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 511—513.) — Einen großen Einfluß auf die Polenske'sche Zahl übt die Fütterung, namentlich die vielfach übliche mit Rübenköpfen und -blättern aus und zwar wird sowohl die Reichert-Meißl'sche Zahl, als auch die Polenske'sche Zahl durch die Rübenfütterung erhöht. Letztere allerdings im Verhältnis bei weitem stärker, als die erstere. Aus einer Zusammenstellung seines eigenen Materiales, sowie der über den gleichen Gegenstand von anderen Forschern (Hesse, Lührig, Harries, Rideal, Harrison) gebrachten Mitteilungen, schließt Verf., daß die Polenske'schen Zahlen der zu verschiedenen Zeiten, in verschiedenen Ländern und unter verschiedenen Verhältnissen gewonnenen Butter innerhalb recht weiter Grenzen schwanken. Man würde recht erhebliche Mengen Cocosfett zusetzen können, um die niedrigsten Werte auf die höchsten zu erhöhen. Von einem Nachweise geringer Mengen von Cocosfett, etwa von 10 %, wie Polenske annimmt, kann keine Rede sein, ebensowenig von einer auch nur annähernd quantitativen Bestimmung. Doch kann die Polenske'sche Zahl ein wertvolles Hilfsmittel zur Beurteilung der Butter werden, wenn sie in der richtigen Weise angewendet wird. Man ist allerdings kaum in der Lage, außer bei groben Fälschungen eine Beanstandung darauf allein zu gründen, man wird selbst bei hohen Polenske'schen Zahlen gut tun, den Beweis für das Vorhandensein von Pflanzenfett durch die Phytosterinacetatprobe zu erbringen. Daß man durch eine hohe Polenske-sche Zahl auf eine möglicherweise vorliegende Verfälschung aufmerksam wird, ist ein nicht zu unterschätzender Vorteil. Polenske bleibt das Verdienst, einen Bestandteil des Butterfettes, der vorher so gut wie unbeachtet blieb, für die Analyse verwertbar gemacht zu haben und die durch seine Methoden angeregten Forschungen haben wesentlich dazu beigetragen, die Kenntnis des Butterfettes zu erweitern. *A. Hasterlik.*

Edward Hinks: Der Nachweis von Cocosfett in Butter. (Analyst 1907, **32**, 160—162.) — Bei der Verschiedenheit der natürlichen Zusammensetzung der Butter geben alle quantitativen Methoden unsichere Resultate, wenn es sich um kleine Mengen Cocosfett handelt. Der Verf. empfiehlt deshalb folgendes Verfahren zum qualitativen Nachweis von 5—10 % Cocosfett in Butter: 5 ccm des geschmolzenen und filtrierten Butterfettes werden in einem Reagensglase in dem doppelten Volumen Äther gelöst und dann in Eis gestellt. Nach einer halben Stunde wird die über den festen Ausscheidungen von Glyceriden stehende ätherische Lösung rasch durch ein Faltenfilter gegossen und auf dem Wasserbade abgedampft. Das zurückbleibende Fett bringt man in ein Reagensglas und kocht es mit der 3—4-fachen Menge Alkohol (96—97 %); hierbei tritt vollständige Lösung ein. Die Lösung läßt

man auf Zimmertemperatur abkühlen, wobei der größte Teil des Fettes sich ausscheidet, und stellt sie dann 15 Minuten lang in Wasser von 5° C. Jetzt filtriert man die alkoholische Lösung rasch ab und kühlt sie auf 0° C; bald scheidet sich ein flockiger Niederschlag aus, in dem sich die für die Gegenwart von Cocosfett charakteristischen Krystalle befinden. Nachdem man 2—3 Stunden in der Kälte hat stehen lassen, untersucht man den Niederschlag mikroskopisch bei 250—300-facher Vergrößerung. Bei dieser Behandlung liefert Butter Glyceride in runden, körnigen Massen, während Cocosfett feine nadelförmige Kystalle gibt, die bereits bei weit niedrigeren Vergrößerungen als 250 deutlich zu beobachten sind. Ein Gemisch von Butter und Cocosfett gibt ein Gemisch von Krystallen, welches die körnigen Kugeln der Butter mit zahlreichen kleinen, sehr feinen, fast federigen Krystallen zeigt; manchmal sind diese für sich zu Büscheln vereinigt, manchmal wachsen sie aus den Butter-Kugeln heraus. Auf diese Weise soll sich die Gegenwart von 5 % Cocosfett leicht nachweisen lassen. Die Anwesenheit von 10 % Rindsfett, Baumwollsamenöl oder Sesamöl verdeckt die Gegenwart des Cocosfettes nicht; für sich allein geben diese Fette keine positiven Resultate. Schweinefett dagegen stört das Bild; bei der beschriebenen Behandlung bildet es sternförmige Krystalle, welche die körnigen Butterkugeln fast ganz überwuchern, aber immerhin von den charakteristischen Cocosfettkrystallen deutlich verschieden sind. Wichtig bei der Ausführung des Versuches ist die Stärke des Alkohols (96 — 97 Vol.-%), schnelle Arbeit und Einhaltung der vorgeschriebenen niedrigen Temperatur. Das Verfahren gab bei einer großen Anzahl von Mischungen von Butter- und Cocosfettproben verschiedenartiger Beschaffenheit gute Resultate. Ein Einfluß der Fütterung von Cocosfett konnte mit diesem Verfahren bisher nicht nachgewiesen werden. Der Verf. hält die charakteristischen Krystalle für ein oder mehrere Glyceride des Cocosfettes. [Bei den Erfahrungen, welche bisher mit anderen Fetten gemacht wurden, scheint es sehr fraglich, ob dieser mikroskopische Nachweis des Cocosfettes unter allen Umständen auf Zuverlässigkeit Anspruch hat; jedenfalls bedarf das Verfahren eingehender Nachprüfung. — Ref.] *C. A. Neufeld.*

Bestimmung von Rindertalg in Schweinefett. (Seifenfabrikant 1907, 27, 873—874.) — Von David Werson ist eine Methode zur schnellen Bestimmung von Rindertalg in Schweinefett ausgearbeitet worden, die sich, wenn auch wissenschaftlich nicht genau, besonders für Schlachthausanlagen als überaus praktisch erwiesen hat. Diese Methode beruht auf der Tatsache, daß die festen Glyceride von Talg weit weniger löslich in Olein sind, als die des Schweinefettes und daß sie bei erheblich höheren Temperaturen auskrystallisieren. Zur Ausführung dieser Methode verfährt man in folgender Weise: Man bestimmt zunächst den Titer des zu untersuchenden Fettes, stellt dann aus „Prima lard“ und „Prima lard stearin“ von bekannter Reinheit eine Mischung her, welche ungefähr den gleichen Titer hat wie die Probe und trägt von beiden gleiche Mengen im geschmolzenen Zustande in zwei Probierröhrchen ein. Aldann füllt man in eine dritte Probierröhre eine Mischung von Schweinefett, deren Titer durch Zusatz von Oleostearin mit dem der Normalmischung auf gleichen Grad gebracht worden ist, erwärmt dann sämtliche Röhrchen gleichzeitig durch Eintauchen in heißes Wasser auf gleiche Temperatur und bringt sie dann in ein Wasserbad von ungefähr 35° C. Während der nun vor sich gehenden Abkühlung notiert man die Temperaturen sowie die Zeiten, bei welchen bezw. nach welchen die Krystallisation beginnt und beobachtet dabei auch die Art und Weise der Krystallisation. Reines Schweinefett bildet nämlich große, sternförmige Krystallbündel, während die aus Oleostearin sich ausscheidenden Krystalle sehr klein sind und ein wolkiges Aussehen zeigen. — Enthält die zu untersuchende Probe Oleostearin, so wird sie schneller und bei höheren Temperaturen Krystalle abscheiden als die Normalmischung, während sie sich, falls sie aus reinem Schweinefett besteht, ebenso

verhalten wird, wie die Normalmischung. Im ersteren Fall kann man durch einen Vergleich der Proben bezw. der gefundenen Werte auf den ungefähren Gehalt des untersuchten Fettes an Oleostearin schließen. — Es ist darauf zu achten, daß die Fette trocken und klar sind, da Beimengungen von Wasser ein Wolkigwerden des Fettes oberhalb der normalen Temperatur verursachen. *A. Oelker.*

E. De Kruyff: Einige Untersuchungen über die Zusammensetzung des Saftes und über die diastatischen Enzyme der Frucht von Cocos nucifera. (Bull. Départ. de l'Agric. aux Indes Néerland. 1906, **4**, 1—8.) — Die jungen Früchte der Cocospalme enthalten eine gewisse Menge einer klaren, zuckerhaltigen Flüssigkeit. Bei der Reife der Frucht trübt sich die Flüssigkeit durch Zellreste und kleine Öltröpfchen, der süße Geschmack verschwindet und es tritt Gärung ein. Das dabei sich entwickelnde Gas besteht hauptsächlich aus Kohlensäure und geringen Mengen Luft. Der Saft der jungen Früchte enthält als einzige Zuckerart Saccharose, welche bei der Reife invertiert wird durch ein diastatisches Enzym, die Sukrase, welche in dem Saft ausgeschieden wird. Außer der Sukrase enthält der Saft noch andere Enzyme, nämlich Oxydase und Katalase. Im Fruchtfleisch finden sich Lipase, eine proteolytische Diastase, Amylase, Katalase und Peroxydase. *A. Scholl.*

Herbert und **Walker:** Die Haltbarkeit und die Gründe des Ranzigwerdens von Cocosnußöl. (The Philipp. Journ. of Science 1906, **1**, 117; Chem.-Ztg. 1906, **30**, Rep. 132). — Die geringe Haltbarkeit des Cocosnußöles des Handels wird verursacht durch Verunreinigungen desselben, während reines Cocosnußöl ebenso haltbar ist wie andere pflanzliche Öle. Ein hoher Gehalt an freien Säuren und ein diesen begleitender schlechter Geruch werden in der Kopra selbst beim Lagern vor dem Pressen auf Öl hervorgerufen. Ist der anfängliche Gehalt des Öles an freier Säure hoch, so nimmt auch die Ranzidität in stärkerem Maße zu. Die Zersetzung des Koprafettes wird vermutlich durch Pilze (hauptsächlich Aspergillus-Arten) allein oder in Gemeinschaft mit Bakterien bewirkt. Die Entwickelung der Pilze und Bakterien wird begünstigt durch mäßig hohe Temperatur und einen Feuchtigkeitsgehalt von 9—17%, wie er in der Handelskopra gewöhnlich angetroffen wird. Hieraus folgt, daß das beste Mittel zur Verhütung von Zersetzungen des Koprafettes das Eintrocknen bis auf etwa 5% Feuchtigkeit sowie schnelles Pressen ohne vorheriges Lagern an warmen und feuchten Orten ist. Zum Trocknen kann ein rotierender oder stehender Heißluftapparat mit oder ohne Zentrifuge verwendet werden. Das reine Cocosnußöl ist an sich sehr haltbar, kann aber, wenn es mit einem genügend Nährstoffe und Feuchtigkeit enthaltenden verschimmelten Körper in Berührung kommt, leicht selbst zersetzt werden. Abgesehen von solchen Zersetzungen durch Mikroorganismen kann das Öl auch eine andere, wahrscheinlich auf einer Oxydation durch den Luftsauerstoff beruhende Zersetzung erleiden, welche nicht durch die Bildung freier Säure, sondern durch die Entstehung eines herben Geschmackes und Geruches, verbunden mit Reaktionsfähigkeit gegen das Schiff'sche Aldehydreagens, gegen Silbernitrat, gegen Bechi's Reagens und Jodkaliumlösung charakterisiert ist. Dieser Prozeß, welcher von der Größe der der Luft ausgesetzten Oberfläche abhängt, tritt weniger in den unreinen und feuchten Handelsölen als vielmehr in reinem Öl auf, er ist aber von verhältnismäßig geringer Bedeutung im Vergleich zu der großen Veränderung, die durch Schimmelbildung hervorgerufen wird. Er läßt sich in hohem Grade verhindern, indem man die Ölbehälter möglichst voll füllt, um die der Luft ausgesetzte Oberfläche zu verkleinern. *A. Scholl.*

J. Freundlich: Rohprotein in Cocosölen. (Chem.-Rev. Fett und Harz.-Ind. 1907, **14**, 302—305.) — Die Schwierigkeiten, die sich zuweilen bei der Verarbeitung gewisser Cocosölsorten zu Speisezwecken einstellen, werden dem größeren

Gehalt dieser Öle an Eiweißsubstanzen zugeschrieben. Die Schwierigkeiten bestehen in einem starken Schäumen bei den verschiedenen Phasen des Raffinationsprozesses. Außerdem hat die aus solchem Öle dargestellte Cocosbutter einen meist öligen Geschmack. Den Gehalt verschiedener Rohölsorten (Cocosöle) an Eiweißstoffen oder richtiger Rohprotein festzustellen, war der Gegenstand einer Reihe von Versuchen, die Verf. an 10 verschiedenen Cocosölen anstellte. Er bediente sich hierbei der Methode von Kjeldahl und Fendler-Kjeldahl und fand, daß die verschwindenden Mengen von „Eiweiß" in verschiedenen Ölsorten nicht den Einfluß haben können, den man ihnen zuschreibt, betragen sie doch nur wenige Hundertstel Prozente, sodaß man eigentlich nur von Spuren sprechen kann. Dieser Einfluß wird vielmehr von sogenannten stickstofffreien Extraktstoffen, besonders den Schleimstoffen, die beim Pressen der Öle in diese übergehen, ausgeübt. Ihre Mengen wären, nicht wie üblich aus der Differenz, sondern möglichst analytisch genau zu bestimmen. *A. Hasterlik.*

L. Archbutt: Einige tunesische und algerische Olivenöle. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1907, **26**, 453—455.) — Bekanntlich hat Bellier (**Z.** 1899, **2**, 726) schon mitgeteilt, daß echtes Olivenöl Spuren von Arachinsäure enthalten kann, und Holde (**Z.** 1906, **12**, 610) hat auf das Vorkommen von Lignocerinsäure in geringen Mengen darin hingewiesen. Der Verf. fand nun in einigen Proben tunesischer und algerischer Olivenöle neben ungewöhnlich hohen Mengen unverseifbarer Substanz (1,4 bis 2,12 %) und ziemlich niedrigen Verseifungszahlen mit Hilfe des Renard'schen Verfahrens 0,34—0,80 % Arachinsäure, was 7—17 % Erdnußöl entsprechen würde. Da von den Händlern die Unverfälschtheit der Olivenöle beteuert wurde, schien es wichtig diesen Tatsachen nachzugehen. Der Verf. verschaffte sich daher Olivenöle, die unter der Kontrolle von französichen Chemikern aus tunesischen und algerischen Oliven verschiedener Herkunft gepreßt worden waren. Die Untersuchung ergab folgende Werte:

No.	Olivenöl von	Farbe	Spezifisches Gewicht bei 60° F	Verseifungszahl (% KOH)	Jodzahl (Wijs)	Unverseifbare Substanz %
1	Sousse, Tunis	—	0,9170	19,19	85,4	0,95
2	„ „	gelb	0,9175	19,16	86,2	0,81
3	Bône-Guelma, Algier	goldgelb	0,9167	19,17	83,2	0,89
4	Medjez-Amar, Algier	„	0,9173	19,03	90,5	0,97
5	Tunis, Sorte Chétui Mornag	hellgelb	0,9178	19,04	94,7	0,92
6	„ „ Chemlali Stax	gelb	0,9162	19,06	80,2	0,88
7	„ „ Chemlali Gabès	hellgelb	0,9169	19,09	86,9	0,77
8	„ „ Chétui Bizerte	gelb	0,9171	18,92	91,1	0,91
9	„ „ Besbassi-Rhadès-Tunis	braungelb	0,9164	19,04	82,7	1,15

Bei Anwendung von je 10 g Öl konnte bei keinem dieser Olivenöle mit Hilfe des Renard'schen Verfahrens Arachinsäure nachgewiesen werden, trotzdem mit der größten Sorgfalt verfahren wurde. Es ist also als feststehend zu betrachten, daß die tunesischen und algerischen Olivenöle keinesfalls mehr als Spuren von Arachin- und Lignocerinsäure enthalten. Die bei den Handelsölen gefundenen verhältnismäßig großen Mengen dieser Säuren sind zweifellos auf Zusätze von Erdnußöl zurückzuführen. Die bei den untersuchten Olivenölen, besonders No. 5, festgestellten hohen Jodzahlen erinnern an marokkanische Olivenöle. Die Menge der unverseifbaren Substanz überstieg nur in einem Falle 1 %. Die Verseifungszahlen sind nicht besonders niedrig, die spezifischen Gewichte einiger Proben ziemlich hoch. Keine der letzteren gab beim Schütteln mit Salpetersäure (spezif. Gewicht 1,375) sofort eine Färbung; sie wurden erst nach einstündigem Stehen hellbraun. *C. A. Neufeld.*

L. A. Ryan und **John Marshall**: Der Einfluß von Sauerstoff und Stickstoff, von Sonnenlicht und Dunkelheit auf die Jodzahl, Verseifungszahl und Ranzigkeit von Olivenöl. (Amer. Journ. Pharm. 1907, **79**, 308—315.) — Als Versuchsmaterial diente ein frisches Olivenöl erster Qualität aus Val di Pesa in Italien. Je 20 ccm wurden in 100 ccm-Pasteur-Fläschchen der Einwirkung von Sauerstoff und Stickstoff ausgesetzt. Es ergab sich, daß unter dem Einfluß von Sauerstoff die Jodzahl eines Olivenöls abnimmt, während zugleich die Verseifungszahl zunimmt. Ebenso fördert der Sauerstoff die Neigung des Öles zur Ranzigkeit, wobei seine ursprüngliche Farbe blasser wird. Bei Einwirkung zerstreuten Sonnenlichtes gibt unsterilisiertes Öl eine etwas höhere Jodzahl als sterilisiertes; letzteres zeigt dagegen eine etwas höhere Verseifungszahl. Unter dem Einfluß der Dunkelheit wird beim sterilisierten Öl die Jodzahl höher, als unter dem Einflusse des zerstreuten Sonnenlichtes, die Verseifungszahl hingegen etwas niedriger. Stickstoff hat sowohl beim sterilisierten wie beim unsterilisierten Olivenöl keinen Einfluß auf die Jodzahl; beim sterilisierten bewirkt er eine Erhöhung der Verseifungszahl. Die Ranzigkeit wird durch die Gegenwart von Stickstoff verhindert. Durch diese Versuche wird die Ansicht Winckel's (Apoth.-Ztg. 1905, **20**, 690) bestätigt, wonach der Eintritt der Ranzigkeit von Fetten nicht durch die Tätigkeit von Enzymen, sondern in erster Linie durch die Einwirkung des Sauerstoffes bewirkt wird. Nach diesen Versuchen scheinen auch Licht und Feuchtigkeit keinen Einfluß auf das Ranzigwerden des Olivenöles zu haben. *C. A. Neufeld.*

W. Fahrion: Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1906. (Zeitschr. angew. Chem. 1907, **20**, 817—829.)

B. Knuttel: Untersuchung der Einflüsse, welche für die Zusammensetzung der Butter in Limburg maßgebend sind. (Milchwirtsch. Zentrbl. 1907, **3**, 272—273.)

A. Zoffmann: Die Behandlung der Milch für Margarine. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1907, **14**, 218—220.)

A. Zoffmann: Die Qualität der Margarine und ihre Mikroorganismen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1907, **14**, 132—133.)

Ch. Tanquerel: Verfahren zur Gewinnung des Öls aus ölhaltigen Samen und Früchten mittels Diffusion. (Les corps gras 1907, **32**, 290; Chem.-Ztg. 1906, **30**, Rep. 205.)

Spirituosen und Essig.

E. Bauer: Fermentative oder chemische Säuerung in der Brennerei. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 627—629 und 653—654.) — Der Inhalt des über obiges Thema in der Sektion VI des Intern. Landwirtschaftl. Kongresses in Wien gehaltenen Vortrages wird in folgende Sätze zusammengefaßt: 1. Der Milchsäureprozeß des Hefengutes erfüllt seinen Zweck dort, wo die lokalen und intellektuellen Voraussetzungen der sachgemäßen Führung vorhanden sind. Unter weniger günstigen Verhältnissen wird der Milchsäureprozeß oft Ursache von Störungen geben und gewährleistet nicht die Erzielung gleichmäßiger und befriedigender Ausbeuten. Unter allen Umständen wird die Führung der Mineralsäurehefe vorzuziehen sein, da die Arbeit dabei wesentlich einfacher und billiger ist und die Reinheit der Gärung und Gleichmäßigkeit der Ausbeute jene der milchsauren Hefe übertrifft. 2. Die Verwendung des patentierten Bauer'schen Extraktes ist vollkommen geeignet, im Vereine mit der Schwefelsäure sowohl die physiologische als chemische Wirkung des bakteriellen Milchsäureprozesses zu ersetzen oder zu übertreffen. Das Verfahren hat sich sowohl bei Melasse wie bei Verarbeitung stärkehaltiger Materialien unzweifelhaft bewährt. Alle dem Milchsäureprozesse anhaftenden Mängel fallen fort. Das Verfahren wird an landwirtschaftliche Betriebe lizenzfrei abgegeben und gestattet wesentliche Erspar-

nisse an Malz. 3. Während das Bauer'sche Extraktverfahren auf der Züchtung einer Hefe unter besonders günstigen und naturgemäßen Bedingungen beruht, sucht das Effront'sche Flußsäureverfahren auf dem umgekehrten Wege dem Ziele der höchsten Gärungsreinheit und Ausbeute nahezukommen durch das Akklimatisationsverfahren mit Flußsäure. 4. Das Bücheler'sche Verfahren wird charakterisiert durch die Methylviolettreaktion, welche jedoch wissenschaftlich und praktisch als unzuverlässig erkannt werden muß. Eine bestimmte Säuremenge kann dieses Patent daher für sich nicht in Anspruch nehmen. Entgegen der Annahme der Bücheler'schen Patentschrift muß anerkannt werden, daß geringe Mengen an freier Schwefelsäure der Gärung nicht schädlich sondern förderlich sind. 5. Die Wirkung der schwefligen Säure, Salzsäure, Ameisensäure und des Formaldehyds kann jener der Flußsäure nicht gleichgestellt werden. *H. Röttger.*

A. Frank-Kamenetzky: Über die Anwendung des Eintauchrefraktometers im Brennereibetriebe. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 257—258 und 791 bis 793.) — Wie Ackermann für die Untersuchung von Bier, so hat Verf. für die Untersuchung von Brennereimaischen das Eintauchrefraktometer von C. Zeiß-Jena verwendet und sodann einen Rechenapparat konstruiert, welcher es in befriedigender Weise ermöglicht, aus der Saccharometeranzeige und Refraktion einer Maische ihren Alkohol- und Extrakt-Gehalt (Wirkliche Vergärung) sofort abzulesen. In einer zweiten Mitteilung werden die Resultate aufgeführt, welche mit der Anwendung dieser Methode für die Untersuchung von Kartoffelmaischen — nicht Getreide- oder Mais-Maischen — erzielt sind, und welche die Methode als genügend zuverlässig erscheinen lassen. *H. Röttger.*

M. Koebner: Destillationskolben zur Untersuchung von Trinkbranntweinen. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 115—116.) — Verf. hat als Ersatz für die sehr kostbaren und zerbrechlichen Apparate zur Branntweinuntersuchung folgende Vorrichtung getroffen: Die Kolben von 750, 200, 100 und 50 ccm sind mit gleich weiten Hälsen versehen. Jeder Hals ist 25 cm lang, hat 3 cm Durchmesser, trägt ein 40 cm langes Ansatzrohr 5 cm unter der oberen Mündung und ist mit eingeschliffenem Stopfen versehen. Um den Hals in einen Destillieraufsatz zu verwandeln, hängt man einen unten zu einer Spirale, oben zu einem Haken gebogenen Glasstab in das Ansatzrohr und füllt den Hals mit Glasperlen, welche auf der Spirale als Rost lagern. Über das Ansatzrohr wird dann ein Liebig'scher Kühler gezogen, der auch auf alle anderen Ansatzrohre paßt. Die Firma C. Desaga in Heidelberg liefert diese Kolben. *H. Röttger.*

W. Collingwood Williams: Einige Analysen von echten Jamaika-Rums. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1907, **26**, 498—500.) — Es gibt zwei Hauptarten von Jamaika-Rum im Handel, nämlich den „common clean" oder gewöhnlichen Trinkrum und den „Flavoured" oder „Deutschen Rum" der nur zum Verschneiden dient. Bei beiden dienen als Ausgangsmaterial Melasse, dann „skimmings", d. i. der beim Kochen des Zuckerrohrsaftes abgeschöpfte und dann einer saueren Gärung unterworfene Schaum, und schließlich „dunder", d. i. der Rückstand von der Destillation, der noch 10—15% Zucker und größere Mengen organischer Säuren, hauptsächlich Essig-, Propion-, Butter- und Milchsäure, enthält. Während der 5—6 Tage dauernden alkoholischen Gärung vermehren sich die Säurebakterien beständig und überwuchern schließlich die Hefen. Bei der meist in gewöhnlichen Blasen über freiem Feuer vorgenommenen Destillation bildet der erste Anteil des Destillates den Rum. Bei der Herstellung des „Deutschen Rums" werden den genannten Rohstoffen noch „Acid" und „Flavour" zugesetzt. Beide werden durch Gärung von Zuckerrohrsaft über Zuckerrohrabfällen erhalten; bei „Flavour" geht diese größtenteils unter Luftabschluß vor sich, wobei besonders viel Buttersäure gebildet wird. Das in Demerara und

Trinidad gebräuchliche Darstellungsverfahren unterscheidet sich von dem beschriebenen hauptsächlich dadurch, daß die Gärung, die ohne Mitwirkung von Bakterien nur durch Hefe veranlaßt wird, sehr schnell vor sich geht. Dieser Prozeß ist leichter kontrollierbar, er liefert aber ein Produkt, welches geringwertiger als der Jamaika-Rum ist. Der Verf. hat eine Reihe von Jamaika- und Demerara-Rums untersucht und teilt die Ergebnisse mit; die Mittel- und Schwankungszahlen sind folgende:

Bezeichnung	Alkohol Vol.-%	Rückstand g in 100 ccm	Gramm in 100 l Alkohol: Gesamtsäure (als Essigsäure)	Flüchtige Säure (als Essigsäure)	Ester (als Äthylester)	Höhere Alkohole (als Amylalkohol)	Furfurol	Aldehyde
„Common clean“ (21)	79,1	0,43	78,5	61	366,5	98,5	4,5	15,3
	68,6—82,1	0,01—1,16	30—155	21—146	88—1058	46—150	1,0—11,5	5,0—30,0
„Flavoured“ (2)	77,3	0,31	102,5	95,5	391	107	5,2	20,7
	66,1—80,6	0—0,61	45—145	39—137	768,5—1204	80—144	2,7—12,0	13—37,5
Demerara-Rum (4)	—	—	97,5	53,3	58,5	—	1,87	—
	—	—	71—123	33—75	37—96	—	0,6—2,7	—

C. A. Neufeld.

E. A. Mann und **T. N. Kirton:** Die Anwendung der chemischen Analyse auf die Prüfung der Handelsspirituosen. II. Analyse von Kognak. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1907, **26**, 450—451.) — Die Untersuchungsverfahren, die der Verf. anwendet, sind die früher angegebenen (Z. 1908, **15**, 363) bis auf folgende Abänderungen: Die nichtflüchtigen Säuren werden nicht mehr aus der Differenz, sondern direkt in dem nach dem Verjagen der flüchtigen Säuren zurückbleibenden Extrakte bestimmt. Das Extrakt wird im Rückstande von 200 ccm nach der Destillation von Äthern, Furfurol und Aldehyden bestimmt. Bei der Bestimmung der höheren Alkohole nach Allen-Marquart wird die Oxydation am Rückflußkühler aufgegeben. Statt dessen wird sie in Druckflaschen ausgeführt; diese sind auf einem Brett angebracht, welches sich in einem eigens konstruierten Wasserbade befindet, wo es mittels einer mechanischen Vorrichtung bei 98° geschüttelt werden kann (vergl. die Abbildung im Original). Das Brett kann 6 Flaschen aufnehmen, und da die Oxydation nach 4-stündigem (vielleicht schon nach 2-stündigem) Schütteln beendet ist, so können an einem Tage bequem 12 Bestimmungen ausgeführt werden. Im Anschlusse werden die Ergebnisse der Untersuchungen einer Reihe von echten und nachgemachten Kognakproben mitgeteilt. *C. A. Neufeld.*

G. Guérin: Über das häufige Vorkommen einer Spur von Zink in Handelsalkohol und ein Mittel zum Nachweis. (Journ. Pharm. Chim, 1907, [6] **25**, 97—98.) — Äthyl- und Methylalkohol des Handels besitzen häufig eine schwachsaure Reaktion, die sie befähigt, aus Zink- oder verzinkten Eisenblechgefäßen Spuren von Zink aufzunehmen. Um das Zink auf üblichem Wege nachzuweisen, muß man den Rückstand von der Destillation großer Mengen Alkohol verarbeiten. Für den direkten Nachweis von Zink in Alkohol kann die Reaktion des Zinks mit Urobilin benutzt werden: Zu 2—3 ccm einer Lösung von Urobilin in Chloroform setzt man 25—50 ccm des zu prüfenden Alkohols, dann das halbe Volumen Wasser und 3—4 Tropfen Ammoniak. Wenn Zink zugegen ist, so entsteht alsdann eine grün fluoreszierende, in der Durchsicht rötlich erscheinende Flüssigkeit. 0,05 mg Zink genügen zur Entstehung dieser Reaktion. Eine Lösung von Urobilin erhält man leicht, wenn man einen Urobilin enthaltenden Harn (von einem Leberkranken oder Fieberkranken) mit

Salzsäure ansäuert und mittels Chloroform ausschüttelt; die Chloroformlösung wird dann durch Waschen mit salzsäurehaltigem Wasser gereinigt. *G. Sonntag.*

Th. Roman und **G. Deluc**: Über das Vorkommen von Zink in gewissen Alkoholen. (Journ. Pharm. et Chim. 1907, [6] **25**, 243—244). Guérin hat kürzlich (vergl. vorstehendes Referat) über das häufige Vorkommen von Spuren von Zink in industriellem Alkohol berichtet. Die Verff. weisen darauf hin, daß sie bereits im Jahre 1900 (**Z.** 1901, **4**, 418) hierüber eine Mitteilung brachten und zugleich als sehr empfindliches Reagens zum Nachweise sehr geringer Spuren von Zink im Alkohol das Urobilin empfahlen, welches mit Zink eine charakteristische grüne Fluoreszenz gibt. *C. A. Neufeld.*

A. Beythien, H. Hempel und **R. Hennicke**: Citrovin-Essig. (Pharm. Zentralhalle 1908, **49**, 267.) — Die Untersuchung einer Probe Citrovin-Essig ergab: Spezifisches Gewicht 1,0344, Extrakt 5,26, Citronensäure 4,77, Essigsäure 9,72 %. *C. Mai.*

C. Killing und **S. Oppenheimer**: Vorrichtung zur Reinigung des Rohalkohols bezw. des Vorlaufs von Aldehyd und anderen leicht flüchtigen Stoffen. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 1183.)

Behandlung und Lagerung des Kognaks. (Weinbau und Weinhandel 1907, **25**, 298.)

F. Rothenbach: Neuerungen auf dem Gebiete der Schnellessigfabrikation. (Deutsche Essigind. 1907, **11**, 205—208.)

Gesetze, Gesetz-Entwürfe, Verordnungen u. s. w., Gerichts-Entscheidungen.

Obst, Beerenfrüchte und Fruchtsäfte.

Deutsches Reich. Rechtsprechung. Urteil des Reichsgerichts vom 22. Juni 1906 betr. Apfelsaft. (J. 560—1905.) (Nach einer Abschrift des Urteils.) — In Sachen der . . . . G. m. b. H. Beklagten und Revisionsklägerin, wider 1. den Kaufmann P. in G. und 2. den Rittergutsbesitzer v. F. auf R. Kläger, Revisionsbeklagte, hat das Reichsgericht, II. Zivilsenat, auf die mündliche Verhandlung vom 22. Juni 1906 für Recht erkannt: Die gegen das Urteil des 6. Zivilsenats des Königlich Preußischen Kammergerichts zu Berlin vom 6. November 1905 eingelegte Revision wird zurückgewiesen; die Kosten der Revisionsinstanz werden der Revisionsklägerin auferlegt. Tatbestand: Die Beklagte bringt unter dem Namen . . . . seit 1898 ein als alkoholfreier Apfelsaft bezeichnetes Getränk zum Preise von 35 und 15 Pfg. für die Flasche in den Handel, welches sie aus getrockneten Äpfeln, und zwar nach Angabe der Kläger in der Art herstellt, daß sie die getrockneten Äpfel durch Wasser auslaugt und dann die Flüssigkeit filtriert, sterilisiert und mit Kohlensäure versetzt. Die Kläger, welche je eine Apfelweinkelterei besitzen, bringen jeder für sich seit einiger Zeit aus frischen Äpfeln hergestelltes, ebenfalls als alkoholfreier Apfelsaft bezeichnetes Getränk zum Preise von 50 Pfg. für die Flasche in den Handel. Sie erhoben jeder eine Klage und beantragen nach Verbindung der beiden Klagen Verurteilung der Beklagten zur Unterlassung der Bezeichnung des von ihr hergestellten Getränkes als eines alkoholfreien Apfelsaftes bei Vermeidung einer Geldstrafe von 500 Mark für jeden Fall der Zuwiderhandlung und Zusprechung der Befugnis zur Bekanntmachung der Formel des ergehenden Urteils. Der Kläger P. beantragte außerdem noch Verurteilung der Beklagten zur Zahlung von 58,40 Mark nebst Zinsen als Schadenersatz. — Die Beklagte beantragte Abweisung der Klagen. Das Landgericht II in Berlin wies durch Urteil vom 3. März 1905 die Klage ab. Auf Berufung der Kläger hat das Königliche Kammergericht in Berlin, 6. Zivilsenat, durch Urteil vom 6. November 1905, unter Zurückweisung der weiter gehenden Anträge der Kläger die Beklagte verurteilt, bei Vermeidung einer Geldstrafe von 100 Mark für jeden Fall der Zuwiderhandlung in ihren Zirkularen oder in sonstigen für einen größeren Kreis von Personen bestimmten Mitteilungen die Bezeichnung des von ihr hergestellten Getränkes als eines Apelsaftes zu unterlassen, und den Klägern die Befugnis zur Bekanntmachung der Urteilsformel in näher angegebener Weise zugesprochen. Die Beklagte hat gegen das Urteil Revision eingelegt und dieselbe in einem am 26. Januar 1906 eingereichten Schriftsatze begründet. Ihr Antrag geht auf Aufhebung des angefochtenen Urteils und Zurückweisung der Berufung. Die Kläger haben Zurückweisung der Revision beantragt.

Entscheidungsgründe: Die Revision ist rechtzeitig und formgerecht eingelegt und begründet worden; auch erscheint das Vorhandensein der Revisionssumme von mehr als 2500 M. glaubhaft. Der sonach zulässigen Revision war der Erfolg zu versagen. Das Kammergericht hat das Gebot, die Bezeichnung des .... als eines Apfelsaftes zu unterlassen, auf Grund des § 1 des Gesetzes zur Bekämpfung des unlauteren Wettbewerbes, vom 27. Mai 1906, gegen die Beklagte erlassen. Dasselbe stellt fest, daß die Beklagte in Plakaten, Zirkularen und sonstigen Reklamen ihr Getränk als Apfelsaft bezeichnet und dadurch über die Beschaffenheit desselben eine Angabe gemacht habe, welche tatsächlicher Art, sowie unrichtig und geeignet sei, den Anschein eines besonderen günstigen Angebots hervorzurufen. Bei der Feststellung der Unrichtigkeit der Angabe geht das Kammergericht mit Recht davon aus, es komme darauf an, wie das Publikum, für welches die öffentlichen Bekanntmachungen und sonstige Mitteilungen bestimmt seien, die Angabe verstehe. Aus eigener Wissenschaft trifft es sodann mit Rücksicht auf den herrschenden Sprachgebrauch Entscheidung dahin: Apfelsaft sei ein feststehender, von der Natur gegebener Begriff, unter welchem nur eine durch Pressen aus frischen Äpfeln gewonnene Flüssigkeit zu verstehen sei; ein aus gedörrten Äpfeln durch Auslaugen mit Wasser hergestelltes Erzeugnis sei dagegen seinem Wesen nach von Apfelsaft verschieden und könne auch nicht als solcher bezeichnet werden. Weiter wird ausgeführt: In dem vorliegenden Plakat und in einem der vorliegenden Zirkulare werde das Getränk als Apfelsaft bezeichnet, und fehle jede Andeutung dahin, daß es aus getrockneten Äpfeln hergestellt werde; jeder unbefangene Leser müsse daher diese Bekanntmachungen dahin auffassen, daß das Getränk aus frischen Äpfeln hergestellt werde. In anderen Zirkularen und Prospekten sei zwar außer der Bezeichnung des Getränkes als Apfelsaft auch die Angabe enthalten, daß getrocknete Äpfel verwendet würden, diese Angabe verschwinde aber nach der Art ihrer Anbringung, insbesondere auch wegen der bedeutenden räumlichen Entfernung, die zwischen ihr und der Darstellung eines frischen Apfels und der Bezeichnung des Getränkes als Apfelsaft bestehe, in ihrer äußeren Erscheinung so sehr, daß sie bei gewöhnlichem Lesen leicht übersehen und nur bei besonderer Aufmerksamkeit gelesen werde. Die Bekanntmachungen der Beklagten riefen daher in dem Publikum, welchem das Getränk empfohlen werde, die Vorstellung hervor, daß es ein aus frischen Äpfeln hergestellter Apfelsaft sei. Die Bezeichnung des Getränkes als Apfelsaft sei demnach, da es tatsächlich aus getrockneten Äpfeln hergestellt werde, eine unrichtige Angabe.

Diese Feststellungen und Ausführungen laßen einen Rechtsirrtum nicht erkennen. Insbesondere trifft die Revisionsrüge nicht zu, das Kammergericht habe nur festgestellt, was nach seiner Ansicht unter Apfelsaft nur verstanden werden dürfte, und unter welchen Voraussetzungen ein Getränk nur unter der Bezeichnung Apfelsaft in den Handel gebracht werden dürfe. Die Gesamtheit der Darlegung des Kammergerichts ergibt vielmehr die Feststellung, daß das Publikum, an welches die Beklagte sich mit ihren Bekanntmachungen und Mitteilungen wendet, in Übereinstimmung mit dem herrschenden Sprachgebrauche unter Apfelsaft nur ein aus frischen Äpfeln hergestelltes Erzeugnis versteht. Ein hiervon abweichender Sprachgebrauch und eine abweichende Auffassung des Publikums konnte sich auch nicht, wie die Beklagte meint, dadurch herausbilden, daß diese seit 1898, und zwar zunächst allein, ein als Apfelsaft bezeichnetes Getränk vertrieben hat und daß sie in ihren Reklamen angegeben hat, dasselbe werde aus getrockneten Äpfeln hergestellt; denn diese Angabe ist nach der Annahme des Kammergerichts von dem Publikum übersehen worden und danach hat von Anfang an das Publikum sich in der Täuschung befunden, das ihm angebotene Getränk sei ein aus frischen Äpfeln gepresster Saft. Für geeignet, den Anschein eines besonders günstigen Angebots hervorzurufen, erachtet das Kammergericht die unrichtige Angabe der Beklagten deshalb, weil das Getränk zu niedrigerem Preise verkauft werde, als der Apfelsaft der Kläger, und weil durch die von der Beklagten gewählte Bezeichnung in dem Publikum der Glaube erweckt werde, es erhalte in dem Getränk zu dem bedeutend niedrigeren Preise einen wirklichen Apfelsaft, welcher von den anderen Firmen zu erheblich höherem Preise angeboten werde. Auch diese Annahme des Kammergerichts gibt zu rechtlichen Bedenken keinen Anlaß. Dasselbe konnte auf den Preisunterschied ein entscheidendes Gewicht legen, sowie die in der Revisionsinstanz wiederholt geltend gemachte Tatsache, daß die Beklagte eher ihr Getränk als die Kläger ihren Apfelsaft hergestellt und vertrieben hat, für unerheblich erachten, weil dadurch die Beklagte nicht das Recht erlangt habe, ihren aus getrockneten Äpfeln hergestellten Saft als Apfelsaft zu bezeichnen. Die Unrichtigkeit dieser Bezeichnung bestand von Anfang an. Die Möglichkeit und ein Anlaß, ihre Beseitigung herbeizuführen, entstand dadurch, daß andere Fabrikanten einen wirklichen Apfelsaft herstellten und zu höherem Preise in den Handel brachten. Von da ab bestand ein Wettbewerb, der auf seiten der Beklagten, obwohl diese in der Herstllung und dem Verkaufspreise eine Änderung nicht eintreten ließ, als ein unlauterer erachtet werden konnte, weil die Fortsetzung der bisherigen Art des Vertriebes des Getränkes und der Reklame unter den im übrigen veränderten Verhältnissen geeignet wurde, wegen des Preisunterschiedes den Anschein eines besonders günstigen Angebots hervorzurufen. Auch sonst ist in dem angefochtenen Urteil eine materielle Gesetzesverletzung nicht zu erkennen. Die Revision war

daher mit der sich aus § 97 Abs. 1 Zivilprozeßordnung ergebenden Kostenfolge zurückzuweisen. Für das richtige Verständnis der Formel des Berufungsurteils mag noch folgendes bemerkt werden: Das Gebot der Unterlassung der Bezeichnung des Getränkes als Apfelsaft geht nur soweit als das Tun der Beklagten, welches zu der Klage den Anlaß gegeben hat. Als Tun der Beklagten ist vom Kammergericht festgestellt worden. die Bezeichnung Apfelsaft ohne Zusatz, daß er aus getrockneten Äpfeln hergestellt werde, und mit einem solchen Zusatze, der aber wegen der von dem Kammergericht festgestellten Art der Anbringung von dem Publikum leicht übersehen werden kann. Ein anders angebrachter Zusatz, gleicher oder ähnlicher Art, der von dem Publikum nicht übersehen wird, würde im Sinne des Urteils des Kammergerichts unter das Unterlassungsgebot nicht fallen.

Literatur.

Dr. Otto Sackur, Privatdozent an der Universität Breslau: Die chemische Affinität und ihre Messung. (Die Wissenschaft, Sammlung naturwissenschaftlicher und mathematischer Monographien, 24. Heft). 8°, VIII und 129 Seiten mit 5 Figuren. Braunschweig 1908. Druck und Verlag von Vieweg & Sohn. Preis 4 M., gebunden 4,80 M. — So wie das Wesen der chemischen Energie überhaupt, ist auch ihre greifbare Äußerung, die chemische Affinität, im Grunde noch durchaus rätselhaft, und die jüngsten Entdeckungen auf dem Gebiete der Radiochemie lassen den Schluß zu, daß jede auf das seither bekannte Tatsachenmaterial gestützte Anschauungsform vermutlich bei der noch zu erhoffenden genauen Kenntnis der Atomzerfallsreaktionen von Grund auf umgestaltet werden müßte. Umso bemerkenswertere Erfolge haben aber in neuerer Zeit die Bemühungen gezeitigt, die Gesetze der chemischen Energetik zu ergründen und für die chemische Energie den Anschluß an die anderen, besser bekannten Energieformen zu finden, welcher die quantitative Messung und Berechnung chemischer Energiegrößen in bekannten Maßeinheiten ermöglicht. Die übersichtliche Zusammenstellung und einheitliche Bearbeitung der bisherigen Fortschritte auf dem angedeuteten Wege, welche auch einem größeren Kreise einen Einblick in das Gebiet der chemischen Energetik im obigen Sinne und einen Ausblick auf noch zu lösende Probleme gewährt, ist sicherlich eine dankenswerte Aufgabe. Man darf wohl sagen, daß der Verf. sich ihrer mit großem Geschicke entledigt hat. Eine übersichtliche historische Einleitung verfolgt die Entwickelung des Affinitätsbegriffes und zeigt, worauf die moderne Affinitätsmessung hinausläuft. Nach einer eingehenden Erörterung der thermodynamischen Grundlagen werden die Beziehungen zwischen chemischer und mechanischer Energie, die für die Gleichgewichte im gasförmigen bezw. gelösten Zustande maßgebend sind, besprochen. Neben den homogenen werden auch die heterogenen Systeme behandelt. Es folgen die Beziehungen zwischen chemischer und elektrischer Energie (elektrochemische Affinitätsmessung) und endlich diejenigen zwischen chemischer und Wärmeenergie, wobei auch das neue Nernst'sche Wärmetheorem ausreichend berücksichtigt wird. Die Verarbeitung eines reichen Tatsachenmaterials und die Würdigung auch der experimentellen Seite des behandelten Gebietes können für das Verständnis des Gebotenen nur von Nutzen sein. Die Darstellung, die sich an die thermodynamische Behandlung in den besten Lehrbüchern anlehnt, ist, wie zu erwarten war, im wesentlichen einwandfrei. — Einige Wünsche und unbedeutende Ausstellungen seien für eine Neuauflage hier erwähnt. Bei der Ableitung der Reaktionsisotherme (S. 30 ff.), die sich im übrigen an van't Hoff anschließt, ist auch die van't Hoff'sche Art der Ableitung der Gleichgewichtskonstante im Interesse des Verständnisses vorzuziehen (sie wird in van't Hoff's „Vorlesungen" durch einen Kreisprozeß gegeben). — S. 21 ist nicht darauf hingewiesen, daß der Kreisprozeß mit einem Mole eines Gases ausgeführt werden soll; nur dann gilt je p. v = R T (S. 22). Die Ableitung des Wortes „adiabatisch" vom „Verbum" *ἀδιαβαίνειν* (?) ist grammatisch wohl bedenklich; aber es gibt ja ein Wort *ἀδιάβατος* = undurchdringlich (S. 22). — S. 33 steht in der ersten Gleichung für A im Nenner versehentlich $c^2_{H_2O}$ anstatt $c^2_{H_2}$. Die Gaskonstante hat nicht die Dimension cal. oder Volt (anstatt Voltcoulomb), sondern $\frac{\text{cal.}}{\text{Celsiusgrade}}$ u. s. w. (S. 83, Anmerkung). — S. 107 und 108 wird für die Sättigungskonzentration das Zeichen c_0 gebraucht; für die verschiedenen Werte dieser Größe bei den Temperaturen T_2 und T_1 wird gesetzt $c_0{}^2$ und $c_0{}^1$, was wegen einer etwaigen Verwechselung der Indizes mit Exponenten unzweckmäßig ist; besser wäre c_0'' und c_0'. Das Buch sei jedem, der dem behandelten, wichtigen Gegenstande Interesse entgegenbringt, warm empfohlen. *A. Thiel.*

Schluß der Redaktion am 13. August 1908.

Für die Redaktion verantwortlich: Professor Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck der Kgl. Univ.-Druckerei von H. Stürtz in Würzburg.

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 5. 1. September 1908. 16. Band.

Über den Einfluß der Brunst auf die Zusammensetzung der Kuhmilch.

Von

Otto Mezger.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Stadt Stuttgart.
(Direktor: Dr. Bujard.)

Nach unseren Erfahrungen in der praktischen Milchkontrolle ist eines der häufigsten bei den verschiedenen Milchfälschungsprozessen wiederkehrenden Schutzvorbringen das, daß am kritischen Tage diese oder jene der in Betracht kommenden Kühe „gerindert" oder „gespielt" habe, d. h. in die Brunst getreten sei. In weitaus der Mehrzahl der Fälle begegnet man bei uns und wohl auch sonst diesem Einwand dann, wenn es sich um den Nachweis der Wässerung von Milch, die aus einer einzelnen Stallung, von wenigen Kühen, oder gar nur von einer einzigen Kuh stammt, handelt. Wenn irgend möglich lassen wir, wenn eine Einzelmilch bei der Kontrolle in der Stadt Grund zur Beanstandung bietet, durch besonders geschulte Schutzleute (übrigens sind wir meist selbst mit dabei), sogenannte Nachproben im Augenblicke der Übergabe von seiten der Produzenten entnehmen. Denn bei der hiesigen Milchversorgung wird die Milch in der Regel durch Milchhändler von den Produzenten in der näheren oder weiteren Umgebung der Stadt aufgekauft und dann als Sammelmilch hierher gebracht. Der Nachweis der systematischen Abrahmung von Einzelmilch ist weit seltener zu führen und bekanntlich außerordentlich schwierig. Jedenfalls wäre hierzu bei den außerordentlich großen bei Einzelmilch möglichen Schwankungen im Fettgehalt die mehrfache Entnahme von Markt- bezw. Nach- und ebenso erst recht von Stallproben erforderlich.

Bezüglich der Stallproben deckt sich unser Standpunkt vollkommen mit demjenigen von v. Raumer[1]), indem auch wir die Stallproben, wenn irgend möglich, auf alle Tagesmelkzeiten ausdehnen und aus der zu den einzelnen Tageszeiten ermolkenen, gut durchgemischten Milch jeder Kuh, möglichst direkt aus dem Melkeimer, eine Probe entnehmen lassen. An Hand der nachher durch Messen ermittelten Milchmenge läßt sich aus der Analyse der Einzelproben dann die mittlere Zusammensetzung der von der betreffenden Kuh gelieferten Tagesmischmilch berechnen.

Meistens werden der genannte Einwand und solche ähnlicher Art, auf welche ich vielleicht später einmal zu sprechen komme, erst bei der Hauptverhandlung oder bei

[1]) Diese Zeitschrift 1906, 12, 513.

der protokollarischen Vernehmung in der Voruntersuchung gemacht, seltener direkt bei der Stallprobe. Ist aber letzteres der Fall, so empfiehlt es sich für den Sachverständigen, der nach unseren Erfahrungen immer bei der Entnahme der Stallprobe anwesend sein sollte, sofort diesbezügliche Feststellungen treffen zu lassen; denn meistens wird dann geltend gemacht, daß die betreffende Kuh an dem kritischen Tage oder in der kritischen Zeit zum Farren geführt worden sei. Ob diese Angabe richtig ist, läßt sich durch Nachfrage beim Farrenhalter leicht feststellen. Häufig stimmen nach unseren Erfahrungen auch diese Angaben nicht mit der Wirklichkeit überein. In den Fällen, wo es sich um große Schwankungen zwischen verdächtiger Probe und Stallprobenmilch in der fettfreien Trockensubstanz handelt, wird man ja leicht in der Lage sein, sagen zu können, daß der Einfluß der Brunst an der so sehr schlechten Beschaffenheit der beanstandeten Milchprobe nicht die Schuld trägt, aber es gibt auch andere Fälle, bei denen die Schwankungen kleinere sind, sagen wir einmal 0,5—0,7 % in der fettfreien Trockensubstanz. Selbstverständlich wird der vorsichtige Gutachter in solchen Fällen auch das spezifische Gewicht des Serums für die Beurteilung bei der verdächtigen Probe und der Stallprobenmilch heranziehen. Bezüglich dieses Punktes möchte ich einflechten, daß in unserem Institute in den letzten zwei Jahren etwa 365 einwandfreie Stallproben zur Untersuchung gelangten, bei deren Entnahme durch eingehend geschulte Spezialschutzleute wir meist selbst anwesend waren. Bei allen diesen Proben wurden als niedrigste Werte für fettfreie Trockensubstanz und spezifisches Gewicht des freiwillig geronnenen Serums folgende Zahlen beobachtet:

Anzahl der beobachteten Fälle	Fettfreie Trockensubstanz	Anzahl der beobachteten Fälle	Spezif. Gewicht des freiwillig geronnenen Serums bei 15° C
1	7,8 %	1	1,0252
5	8,0 „	1	1,0255
2	8,1 „	1	1,0256
7	8,2 „	1	1,0258
		1	1,0260

In allen übrigen Fällen lagen diese Werte wesentlich höher, waren also durchaus normal. Ich bemerke noch, daß die fettfreie Trockensubstanz jeweils aus dem spezifischen Gewicht und dem Fettgehalte, dem eine Doppelbestimmung nach dem Gerber'schen Säureverfahren zugrunde lag, nach der Fleischmann'schen Formel berechnet wurde. Auch kann ich nicht umhin, bei dieser Gelegenheit unserer Befriedigung darüber Ausdruck zu verleihen, daß das lange Zeit und von vielen Sachverständigen — oft vielleicht wegen seiner Einfachheit — angefeindete Gerber'sche Fettbestimmungsverfahren durch die vorjährigen Beschlüsse der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker [1]) den gewichtsanalytischen Verfahren endlich als gleichwertig an die Seite gestellt wurde. Für die Milchbeurteilung in der Praxis reicht sie jedenfalls vollkommen aus. Wie wäre auch ohne die Anwendung dieser Schnellmethode die bei der praktischen Milchkontrolle täglich notwendige Massenuntersuchung denkbar? Selbstverständlich ist, daß Amylalkohol, Schwefelsäure und Kalibrierung

[1]) Diese Zeitschrift 1907, 14, 70.

der Röhrchen kontrolliert werden müssen. Geschieht dies, dann kann man jedenfalls ruhig die erhaltenen Werte in jedes Gutachten einsetzen und man wird vom Standpunkt der praktischen Milchkontrolle aus wohl sagen können, daß demjenigen, der an Hand solcher Werte eine Milch nicht beurteilen kann, auch auf Hundertstel-Prozente gewichtsanalytisch ermittelte Fettwerte nichts nützen werden. Man bedenke nur, wie ungleich wichtiger hier die einwandfreie Probenentnahme nach gründlicher Durchmischung ist; hierbei kann man, und das sei den Theoretikern entgegengehalten, ungleich größere und folgenschwerere Fehler machen, als bei der Fettbestimmung nach Gerber und der Berechnung der fettfreien Trockensubstanz aus dem spezifischem Gewicht und dem Fettgehalt.

Wie gesagt, ist es der häufigere Fall, daß das eingangs erwähnte Schutzvorbringen erst längere Zeit nach der Entnahme der Stallprobe gemacht wird, und so sieht sich der Sachverständige häufig in die Lage versetzt, auf Grund der Literatur oder seiner eigenen Erfahrung hinsichtlich der Stichhaltigkeit dieser Einwände sich äußern zu müssen. Schlägt man nun in der nahrungsmittelchemischen und speziell in der Milchliteratur über diesen Punkt nach, so findet man eigentlich nicht sehr viel und ich glaube daher, daß manchem Kollegen damit gedient sein wird, wenn ich in Kürze dasjenige anführe, was ich in den verschiedenen Büchern und Zeitschriften über diesen Punkt finden konnte.

Nach den in den milchwirtschaftlichen Lehrbüchern von Jensen, Klimmer, Stohmann, Kirchner, Rievel und Fleischmann zu findenden Literaturangaben ist der Einfluß der normalen Brunst auf die Milchsekretion individuell verschieden. Öfters findet man direkt sich widersprechende Angaben. Die durch die Brunst eintretenden Veränderungen sollen innerhalb zweier Tage wieder verschwinden.

Was die Einwirkung der fortdauernden Brunst (Stiersucht, Nymphomanie) anbelangt, so liegt in der Literatur nur eine einzige Angabe von Schaffer[1]) vor. Dieser beobachtete in einem solchen Falle auffallend viel Fett und Eiweiß.

Nachfolgend seien noch in Kürze die Angaben der verschiedenen Autoren bezüglich des Einflusses der normalen Brunst aufgeführt:

Kühn[2]) konnte bei seinen ausgedehnten Versuchen keine Änderung an der Milch brünstiger Tiere beobachten. — Backhaus[3]) konnte Unterschiede in der Zusammensetzung der Milch rindernder Kühe durch die analytischen Verfahren nicht nachweisen. — v. Klenze[4]) beobachtete bei der Milch brünstiger Kühe so hohen Albumingehalt, daß die Milch das Kochen nicht ertrug. — Nach Wychgramm[5]), sowie nach Fleischmann[6]) und Boy-Esens[7]) verändert sich der Fettgehalt durch die Brunst sprungweise. Fleischmann berichtet über sehr ausgedehnte und außerordentlich interessante Untersuchungen an 16 Versuchskühen in Kleinhof-Tapiau: Bei 3 Kühen wurde weder Menge noch Fettgehalt beeinflußt, bei einer 4. Kuh sank zwar der Fettgehalt erheblich, aber die Milchmenge verminderte sich nicht, bei einer 6. Kuh blieb umgekehrt der Fettgehalt unverändert, während die Milchmenge

---

[1]) Milch-Ztg. 1885, 14, 151.

[2]) Landwirtsch. Versuchsstation 12, 225 und Journal für Landwirtschaft 1874, 168, 295; 1875, 481; 1876, 173, 381; 1877, 322.

[3]) Bericht des Landwirtschaftlichen Instituts der Universität Königsberg 2, 74.

[4]) v. Klenze, Handbuch der Käsereitechnik 1884, 18.

[5]) Jahresberichte über die Leistungen auf dem Gebiete der Veterinärmedizin 17, 123.

[6]) Landwirtsch. Jahrbücher 1891, 20, Ergänzungsband II, 192.

[7]) Milch-Ztg. 1900, 29, 501—503; diese Zeitschrift 1901, 4, 273.

sank, und bei einer 7. Kuh endlich stieg der Fettgehalt bedeutend, die Michmenge dagegen nahm ab. In der Mehrzahl der Fälle ging sowohl der Fettgehalt, als auch die Milchmenge während der Brunst bedeutend (bis auf die Hälfte, manchmal sogar bis auf den 4. Teil des gewöhnlichen Maßes) zurück. In einem Falle betrug der Unterschied im Fettgehalt zwischen der Morgenmilch von einem Tag zum andern 4,4%. Durch das Steigen des Fettgehaltes wurde das spezifische Gewicht entsprechend herabgedrückt. In allen Fällen folgten nach kleineren, fettarmen Gemelken während des Rinderns eben so viele entsprechend vergrößerte und fettreiche Gemelke, sodaß der erfolgte Ausfall an Fett sogleich wieder annährend ausgeglichen wurde. — Hittcher[1]) stellte fest, daß bei einer Kuh zwar Fett und Milchmenge stieg, bei einer anderen aber nur der Fettgehalt, während die Menge gleich blieb. Ein immer in bestimmter Richtung auf die Milchsekretion sich geltend machender Einfluß der Brunst konnte von ihm nicht beobachtet werden. Nach seiner Ansicht sind Änderungen, die sich namentlich auf den überhaupt am meisten schwankenden Fettgehalt beziehen, in erster Linie abhängig von der Eigenart der Kühe. — Nach G. Fascetti[2]) sowie G. Fascetti und V. Bertozzi[3]), welche die Milch verschiedener Kühe während der Brunst untersuchten, nahm die Menge etwas ab, das spezifische Gewicht stieg trotz des ebenfalls erhöhten Fettgehaltes; Eiweißstoffe und Trockensubstanz waren vermehrt, beim Milchzucker und den Mineralbestandteilen machte sich eine Veränderung dagegen nicht bemerkbar. Ihre Befunde decken sich mit den früheren Beobachtungen von Schröder und von Schaffer. Erwähnt sei noch das bezüglich des Einflusses der Brunst in den Abänderungsvorschlägen für die „Vereinbarungen" von Weigmann Angeführte[4]).

Da nun in der erwähnten Literatur insbesondere bezüglich der etwaigen Beeinflussung der fettfreien Trockensubstanz durch die Brunst sehr wenig zu finden ist, so ergriffen wir gerne die Gelegenheit, die uns von seiten der Besitzer zweier hiesiger Vorzugsmilchstallungen (Wahl, sowie Dr. Bär und Kurtz) in den letzten zwei Jahren geboten wurde, diese Verhältnisse selbst an einzelnen Kühen zu studieren. Ich will nicht versäumen, den genannten Herren für ihr Entgegenkommen auch an dieser Stelle bestens zu danken.

Über die Ausführung der Versuche sei folgendes bemerkt:

Sobald wir telephonisch von den ersten Anzeichen des Eintritts der Brunst benachrichtigt worden waren, ließen wir durch geschultes Personal zur nächsten üblichen Melkstunde eine Probe im Stalle entnehmen, oder besorgten dies auch selbst. Etwa 10 Minuten nach dem Melken wurde jeweils der Säuregrad der Milch bestimmt. Die Angaben in den Tabellen über den Säuregrad beziehen sich auf 100 ccm Milch.

Insgesamt hatten wir auf diese Weise Gelegenheit, den Einfluß der Brunst auf die Zusammensetzung der Milch bei 8 Kühen zu studieren. Bei dem einen Viehbesitzer (Wahl) wurde grünes und trockenes Futter gereicht (Kuh I und II), bei den anderen (Dr. Bär und Kurtz) dagegen nur Trockenfutter (Kuh III—VIII). Am Fuße der tabellarischen Zusammenstellung der einzelnen Untersuchungsergebnisse, die für jede Kuh besonders zusammengestellt sind, habe ich die wichtigsten der gemachten Beobachtungen in Kürze aufgeführt.

Die einzelnen Untersuchungen ergaben folgendes Bild:

---

[1]) Milch-Ztg. 1893, **22**, 849.
[2]) Rev. Générale du Lait 1905, **4**, 385—398; diese Zeitschrift 1906, **11**, 404.
[3]) Staz. sperim. agrar. Ital. 1905, **38**, 705—710; diese Zeitschrift 1907, **13**, 31.
[4]) Diese Zeitschrift 1907, **14**, 65.

Kuh I.

Simmenthaler Rasse, Neckarschlag; 9 Jahre alt; zuletzt gekalbt Ende März 1906; Grün- und Trockenfutter; in den letzten Tagen vor dem Versuch etwa 8 Liter Morgen- und 7 Liter Abendmilch gebend.

Laufende No.	Tag der Probeentnahme	Melkzeit	Gemolkene Milchmenge Liter	Säuregrade nach Soxhlet	Spezif. Gewicht bei 15°	Fett %	Trockensubstanz %	Fettfreie Trockensubstanz %	Bemerkungen bezüglich der Anzeichen des Eintrittes und des Verlaufes der Brunst
1	9. V. 06	Abends 6 Uhr	8	7,0	1,0322	5,2	14,5	9,3	Am 9. V. 06 morgens erstmals Unruhe und Belästigung der benachbarten Kühe beobachtet
2	10. V. 06	morgens 6 Uhr	7	7,2	1,0302	5,3	14 2	8,9	Am 9. V. 06 abends war die Kuh noch unruhig, am 10. V. morgens nichts mehr bemerkt
3	10. V. 06	abends 6 Uhr	4,5	7,0	1,0339	4,5	14,1	9,6	Nichts mehr bemerkt
4	11. V. 06	morgens 6 Uhr	6	7,0	1,0339	3,7	13,2	9,5	Desgl.
5	11. V. 06	abends 6 Uhr	6	6,8	1,0332	4,0	13,3	9,3	Desgl.
6	14. V. 06	abends 6 Uhr	7	6,0	1,0320	3,8	12,8	9,0	Desgl.
7	17. V. 06	morgens 6 Uhr	5,5	6,2	1,0336	3,8	13,2	9,4	Desgl.
8	17. V. 06	abends 6 Uhr	6	5,0	1,0312	3,6	12,4	8,8	Desgl.

Der Fettgehalt und der Säuregrad sind demnach nach Beginn der Brunst am höchsten gewesen und während des Verlaufs bei den einzelnen Melkungen beinahe stetig und erheblich gesunken; die fettfreie Trockensubstanz ist durchweg normal; die Abendmilchmenge sank am zweiten Tage erheblich.

Kuh II.

Leinthaler Rasse; 6 Jahre alt; zuletzt gekalbt Anfang April 1906; Grün- und Trockenfutter.

9	10. V. 06	Abends 5 Uhr	6,5	6,6	1,0316	4,7	13,8	9,1	Am 10. V. 06 vormittags um 8 Uhr Unruhe und Belästigung der Nachbarkühe erstmals beobachtet
10	11. V. 06	morgens 6 Uhr	8	7,2	1,0327	3,9	13,1	9,2	Am 11. V. 06 vormittags nichts mehr bemerkt
11	11. V. 06	abends 6 Uhr	8	6,6	1,0324	4,7	14,0	9,5	Desgl.
12	14. V. 06	abends 6 Uhr	8,5	4,8	1,0322	3,8	12,9	9,1	Desgl.
13	17. V. 06	morgens 6 Uhr	7,5	7,0	1,0330	3,3	12,5	9,2	Desgl.
14	17. V. 06	abends 6 Uhr	8	6,8	1,0340	3,7	13,2	9,5	Desgl.

Es veränderte sich demnach während des Verlaufes der Brunst der Fettgehalt und Säuregrad sprungweise und in erheblichem Maße; anfangs ist der Fettgehalt, namentlich bei der Abendmilch, wesentlich höher als einige Tage später. Auch ist die Menge der Abendmilch am ersten Tag die geringste, es scheint also hier eine Konzentration der Milch eingetreten zu sein, auch bei der Morgenmilch ist nach dem Aufhören der Brunst ein, wenn auch nur geringer Rückgang im Fettgehalt zu beobachten. Die fettfreie Trockensubstanz blieb durchweg normal.

Kuh III.

Simmenthaler Kreuzung; 6 Jahre alt; zuletzt gekalbt vor etwa 3 Monaten; Trockenfütterung; in den letzten Tagen vor dem Versuche etwa 7 Liter Morgen- und 5 Liter Abendmilch gebend.

Laufende No.	Tag der Probeentnahme	Melkzeit	Gemolkene Milchmenge Liter	Säuregrade nach Soxhlet	Spezif. Gewicht bei 15°	Fett %	Trockensubstanz %	Fettfreie Trockensubstanz %	Bemerkungen bezüglich der Anzeichen des Eintrittes und des Verlaufes der Brunst
15	19. V. 06	Morgens 5 ½ Uhr	7	6,8	1,0335	4,2	13,7	9,5	Am 18. V. 06 vormittags erstmals Unruhe und Bespringen der Nachbarkühe beobachtet
16	19. V. 06	abends 4½ Uhr	5	6,6	1,0334	4,2	13,6	9,4	Am 19. V. 06 abends nach der Melkung noch Unruhe beobachtet
17	20. V. 06	morgens 5¾ Uhr	7,5	6,6	1,0334	3,9	13,3	9,4	Nichts mehr beobachtet
18	20. V. 06	abends 4 Uhr	6	6,4	1,0324	4,2	13,4	9,2	Desgl.
19	21. V. 06	abends 4½ Uhr	5	7,0	1,0326	4,4	13,7	9,3	Desgl.
20	22. V. 06	abends 4 Uhr	6,5	7,0	1,0319	4,6	13,7	9,1	Desgl.

Es waren demnach weder im Säuregrade noch im Fettgehalte erhebliche Schwankungen während des Verlaufes der Brunst zu beobachten. In der Milchmenge und auch sonst, insbesondere bei der fettfreien Trockensubstanz sind besondere sprungweise vor sich gehende Veränderungen nicht zu beobachten.

Kuh IV.

Simmenthaler Rasse; 5 Jahre alt; vor 4 Monaten zuletzt gekalbt; Trockenfütterung; in den letzten Tagen vor dem Versuch etwa 6 Liter Morgen- und 5 Liter Abendmilch gebend.

21	21. V. 06	Abends 4 Uhr	5	7,0	1,0330	3,9	13,2	9,3	Am 21. V. 06 vormittags 7 Uhr erstmals Unruhe und Bespringen der Nachbarkühe beobachtet
22	22. V. 06	morgens 5¼ Uhr	6	7,8	1,0336	3,4	12,7	9,3	Noch unruhig
23	22. V. 06	abends 4 Uhr	5,5	7,4	1,0328	3,6	12,8	9,2	Desgl.
24	23. V. 06	abends 4 Uhr	4,5	7,2	1,0329	3,9	13,2	9,3	Nichts mehr beobachtet
25	24. V. 06	morgens 5½ Uhr	6,5	7,4	1,0338	3,2	12,6	9,4	Desgl.
26	24. V. 06	abends 4 Uhr	4,5	6,6	1,0332	3,8	13,1	9,3	Desgl.

Der Säuregrad der Abendmilch ist besonders am ersten Morgen etwas hoch und am letzten Abend auffallend niedrig. Beim Fettgehalt, bei der fettfreien Trockensubstanz, bei der Milchmenge und auch sonst sind besondere sprungweise vor sich gehende Veränderungen nicht bemerkbar.

Kuh V.

Simmenthaler Kreuzung; 6 Jahre alt; zuletzt gekalbt vor 4 Wochen; Trockenfütterung; in den letzten Tagen vor dem Versuche etwa 7 Liter Morgen- und 6 Liter Abendmilch gebend.

Laufende No.	Tag der Probeentnahme	Melkzeit	Gemolkene Milchmenge Liter	Säuregrade nach Soxhlet	Spezif. Gewicht bei 15°	Fett %	Trockensubstanz %	Fettfreie Trockensubstanz %	Bemerkungen bezüglich der Anzeichen des Eintrittes und des Verlaufes der Brunst
27	21. V. 06	Abends	6	7,0	1,0314	5,3	14,5	9,2	Nach der Morgenmelkung am 21. V. 06 Unruhe und Bespringen der Nachbarkühe beobachtet
28	22. V. 06	morgens	7	8,0	1,0323	3,9	13,0	9,1	Nichts mehr beobachtet
29	22. V. 06	abends	7	7,6	1,0318	4,5	13,6	9,1	Desgl.
30	23. V. 06	abends	6	7,6	1,0322	4,9	14,2	9,3	Desgl.
31	24. V. 06	morgens	8	8,0	1,0330	3,9	13,2	9,3	Desgl.
32	24. V. 06	abends	5,5	7,0	1,0323	4,2	13,5	9,3	Desgl.

Bei der Abendmilch am ersten Tag ist der höchste Fettgehalt zu verzeichnen. Sonstige sprungweise vor sich gehende Veränderungen sind nicht zu beobachten, insbesondere nicht bei der fettfreien Trockensubstanz.

Kuh VI.

Simmenthaler Rasse; 6 Jahre alt; zuletzt gekalbt vor 2 Monaten; Trockenfütterung; in den letzten Tagen vor dem Versuche etwa 5 ½ Liter Morgen- und 4 ½ Liter Abendmilch gebend.

Laufende No.	Tag der Probeentnahme	Melkzeit	Gemolkene Milchmenge Liter	Säuregrade nach Soxhlet	Spezif. Gewicht bei 15°	Fett %	Trockensubstanz %	Fettfreie Trockensubstanz %	Bemerkungen bezüglich der Anzeichen des Eintrittes und des Verlaufes der Brunst
33	16. XI. 06	Abends 4 Uhr	6,5	7,8	1,0327	5,1	14,6	9,5	Am 16. XI. 06 vormittags 4 ½ Uhr erstmals Unruhe und Bespringen der Nachbarkühe beobachtet
34	17. XI. 06	morgens 6 Uhr	5,5	8,4	1,0331	3,2	12,4	9,2	Am 17. XI. 06 vormittags noch Unruhe beobachtet
35	17. XI. 06	abends 4 Uhr	4,5	8,2	1,0336	3,3	12,6	9,3	Nichts mehr beobachtet
36	19. XI. 06	abends 4 Uhr	5	7,8	1,0331	4,2	13,6	9,4	Desgl.
37	20. XI. 06	morgens 6 Uhr	6	8,0	1,0344	2,9	12,4	9,5	Desgl.

Hiernach ist der Säuregrad fast durchweg hoch; der Fettgehalt ist bei der ersten Abendmilchprobe gegenüber den späteren abnorm hoch, auch ist überdies noch die Milchmenge am ersten Abend wesentlich höher als an den späteren Abenden. Sonst sind keine besonderen sprungsweise vor sich gehenden Veränderungen zu beobachten, insbesondere nicht bei der fettfreien Trockensubstanz.

Kuh VII.

Simmenthaler Rasse; 7 Jahre alt; zuletzt gekalbt vor 10 Wochen; Trockenfütterung.

Laufende No.	Tag der Probeentnahme	Melkzeit	Gemolkene Milchmenge Liter	Säuregrade nach Soxhlet	Spezif. Gewicht bei 15°	Fett %	Trockensubstanz %	Fettfreie Trockensubstanz %	Bemerkungen bezüglich der Anzeichen des Eintrittes und des Verlaufes der Brunst
38	5. XII. 06	Abends 4 Uhr	4	7,4	1,0344	2,3	11,6	9,3	Am 5. XII. 06 vormittags 10 Uhr erstmals Unruhe und Belästigung der Nachbarkühe beobachtet
39	6. XII. 06	morgens 5 1/2 Uhr	8	8,2	1,0323	4,9	14,2	9,3	Noch Unruhe beobachtet
40	6. XII. 06	abends 4 Uhr	4,5	7,6	1,0334	4,5	14,0	9,5	Desgl.
41	7. XII. 06	morgens 6 Uhr	7	8,2	1,0328	3,9	13,1	9,2	Nichts mehr beobachtet
42	7. XII. 06	abends 4 Uhr	5	8,2	1,0330	4,1	13,4	9,3	Desgl.

In diesem Fall ist gegen den Schluß der Brunst eher ein Ansteigen des Säuregrades zu beobachten. Der Fettgehalt bei der Abendmilch ist am ersten Tag abnorm niedrig; er steigt vom ersten Tag zum zweiten Tag beinahe ums Doppelte, bei der Morgenmilch fällt er dagegen zwischen dem zweiten und dritten Tag um 1%. Bezüglich der Milchmenge und sonst sind keine besonderen sprungweise vor sich gehenden Veränderungen bemerkbar, insbesondere nicht bei der fettfreien Trockensubstanz.

Kuh VIII.

Holländer Rasse; 9 Jahre alt; zuletzt gekalbt vor 3 Monaten; Trockenfütterung; in den letzten Tagen vor dem Versuche etwa 17 Liter Tagesmilch gebend.

43	7. III. 07	Abends 5 Uhr	7,5	6,4	1,0304	3,7	12,3	8,6	Am 7. III. 07 vormittags 6 1/2 Uhr Unruhe und Belästigung der benachbarten Kühe beobachtet
44	8. III. 07	morgens 6 Uhr	8,5	6,6	1,0306	3,3	11,9	8,6	Noch Unruhe und Belästigung beobachtet
45	8. III. 07	abends 5 Uhr	7	6,4	1.0308	3,6	12,3	8,7	Nichts mehr beobachtet
46	9. III. 07	morgens 6 Uhr	9	6,2	1,0303	3,2	11,7	8,5	Desgl.
47	9. III. 07	abends 5 Uhr	7,5	6,0	1,0300	3,6	12;1	8,5	Desgl.

Hiernach sind im Säuregrad, Fettgehalt und in der Milchmenge, sowie auch sonst keine besonderen sprungweise vor sich gehenden Veränderungen bemerkbar, insbesondere auch nicht bei der fettfreien Trockensubstanz.

Unterzieht man die einzelnen Versuchsreihen einer vergleichenden Beurteilung, so kommt man ohne weiteres zu der Überzeugung, daß die Einwirkung der Brunst auf die Sekretion und die Beschaffenheit der Milch individuell und recht verschieden ist. Natürlich lassen sich aus der verhältnismäßig kleinen Anzahl von Versuchen

keine weitgehenden Schlüsse ziehen; doch wird man auch nach weiteren Versuchen keine Normen aufstellen können. Auffallend ist in einzelnen Fällen der verhältnismäßig hohe Säuregrad der Milch, eine Tatsache, die sich mit den Angaben einzelner Produzenten deckt, daß die Milch während der Brunst der Tiere leicht gerinne. Bei keinem der Versuche war, und das ist wichtig, eine auffallende Veränderung der Milch im Gehalte an fettfreier Trockensubstanz zu beobachten, eine Tatsache, die im Hinblick auf das eingangs erwähnte Schutzvorbringen immerhin einigermaßen beruhigend zu wirken geeignet ist. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß es sich wenigstens bei den Kühen No. III—VIII um Tiere handelte, die nur trocken gefüttert wurden. Leider hatten und haben wir hier keine Gelegenheit, diese Versuche häufiger und besonders bei Tieren, die nur Grünfutter erhalten, zu wiederholen. Wir können daher nur wünschen, daß diese Ausführungen vielleicht dem einen oder andern Fachgenossen, dem solche Stallungen zur Verfügung stehen, Anregung geben, diese Verhältnisse dort weiter zu prüfen. Denn für die sichere Beurteilung der Einzelmilch erscheint uns die Beibringung weiteren Materiales nach dieser Richtung außerordentlich wertvoll. Überhaupt wäre zu wünschen, daß besonders auch in allen denjenigen Fällen, wo einwandfreie Stallprobenmilch, wie ich aus unserer Erfahrung oben einige mitgeteilt habe, auffallend niedrige Werte für das spezifische Gewicht des Serums und die fettfreie Trockensubstanz zeigen, diese Verhältnisse bei den betreffenden Kühen solange weiter verfolgt würden, bis man Klarheit darüber hat, ob hier nur plötzlich aufgetretene Schwankungen vorliegen, oder ob die betreffenden Tiere ständig eine solche abnorme Milch liefern. Denn wäre ersteres der Fall, so würde bei geringeren Schwankungen zwischen Stallprobenmilch und verdächtiger Probe die erstere bedeutend an Beweiskraft einbüßen.

Über die Kontrolle der natürlichen Mineralwässer auf Echtheit.

Von

Otto Mezger und **Karl Grieb.**

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Stadt Stuttgart.
(Direktor: Dr. Bujard.)

Vor einiger Zeit gab ein Spezialfall unserem Institute Veranlassung, sich eingehender mit der Untersuchung einer grösseren Anzahl von hier im Handel befindlichen Mineralwässern auf Echtheit zu befassen. Anläßlich der Besichtigung einer Sodawasserfabrik fiel uns nämlich bei dem in dem Betrieb aufgestapelten Vorrat an Teinacher- und Überkinger-Wasser auf, daß einzelne Flaschen keine, oder nur mangelhafte Verschlußstreifen trugen. Bei näherer Untersuchung dieser Verschlußstreifen zeigte es sich, daß diese aus Bruchstücken bereits benutzter Streifen mit Hilfe von Stärkekleister zusammengeklebt waren. Eine große Anzahl, das wollen wir vorausschicken, der in dem betr. Betrieb angetroffenen Teinacher-Flaschen enthielten den wenig bekannten Löwensprudel, den der Betriebsinhaber von seinem Vater, dem Besitzer dieser Quelle, billig bezog und in die Teinacher-Flaschen umfüllte. Die Überkinger-Flaschen enthielten dagegen meistens gewöhnliches Sodawasser. Es sei noch bemerkt, daß an Hand der Bücher auch noch eine große Anzahl von Abnehmern, meist Gast-

wirte, festgestellt werden konnte, denen der Betriebsinhaber in größerem Maßstab ebenfalls diese gefälschten Wässer für echte geliefert hatte. Der Fall ist bereits abgeurteilt[1]). Vielleicht gibt der Fall dem einen oder andern Fachgenossen Veranlassung, sein Augenmerk auch auf den Handel mit natürlichen Mineralwässern zu lenken. Für die schnelle Orientierung über die Echtheit einiger der hauptsächlichsten bei uns gehandelten natürlichen Mineralwässer konnten wir anläßlich dieser Massenuntersuchung wertvolle Gesichtspunkte gewinnen. Zunächst mag die tabellarische Übersicht über die in den letzten Jahren überhaupt und die anläßlich dieses Spezialfalles in unserem Institute ausgeführten Untersuchungen von Mineralwässern folgen.

I. Als Teinacher Sprudel bezeichnete Wässer.

1. Echter Teinacher Sprudel. Verschlußstreifen unverletzt.

No.	Zeit der Entnahme	In 1 Liter Wasser: Trockenrückstand mg	Glührückstand mg	Chlor mg	Vorübergehende Härte (Deutsche Grade)	No.	Zeit der Entnahme	In 1 Liter Wasser: Trockenrückstand mg	Glührückstand mg	Chlor mg	Vorübergehende Härte (Deutsche Grade)
1	1903	1432	1402	35,5	67,2	12	1907	—	—	35,0	64,4
2	1904	1332	1206	39,0	64,4	13	1908	—	—	36,0	66,1
3	1904	—	—	35,5	63,3	14	1908	—	—	35,0	64,4
4	1904	—	—	35,5	63,8	15	1908	—	—	36,0	66,1
5	1904	—	—	35,5	65,0	16	1907	1384	1244	39,0	65,0
6	1905	—	—	39,0	63,3	17	1907	1378	1278	37,7	65,0
7	1905	—	—	35,5	63,8	18	1907	1375	1270	39,0	65,0
8	1906	—	—	39,0	64,4	19	1907	1336	1224	37,7	61,6
9	1907	—	—	41,0	66,1	20	1907	—	—	39,0	66,1
10	1907	—	—	41,0	67,2	21	1907	—	—	39,0	65,0
11	1907	—	—	35,5	65,0						

2. In Teinacher Flaschen umgefüllter Löwen-Sprudel. Verschlußstreifen zusammengeklebt aus Bruchstücken von schon benutzten Teinacher Streifen.

22	1907	—	—	14,2	39,2	39	1907	—	—	17,7	39,8
23	"	—	—	14,2	38,6	40	"	—	—	14,2	39,2
24	"	—	—	14,2	38,1	41	"	—	—	14,2	39,2
25	"	—	—	14,2	38,6	42	"	—	—	14,2	39,2
26	"	—	—	10,6	37,0	43	"	—	—	14,2	39,2
27	"	—	—	14,2	38,1	44	"	—	—	14,2	39,2
28	"	—	—	14,2	39,2	45	"	—	—	14,2	39,8
29	"	—	—	14,2	38,6	46	"	—	—	14,2	39,2
30	"	—	—	14,2	39,2	47	"	—	—	10,6	39,8
31	"	—	—	16,0	37,0	48	"	—	—	14,2	39,8
32	"	—	—	16,0	38,4	49	"	—	—	10,6	38,6
33	"	—	—	14,2	39,8	50	"	—	—	14,2	39,2
34	"	—	—	14,2	39,2	51	"	869	794	14,2	38,1
35	"	—	—	14,2	38,1	52	"	—	—	14,2	38,1
36	"	—	—	14,2	39,8	53	"	—	—	10,6	37,0
37	"	927	860	14,2	39,8	54	"	—	—	10,6	38,1
38	"	—	—	14,2	39,2						

[1]) Vergl. diese Zeitschrift 1908, **16**, 332.

II. Echter Löwen-Sprudel aus Obernau.
Ohne Verschlußstreifen; Proben aus Bahnsendungen entnommen.

No.	Zeit der Entnahme	In 1 Liter Wasser: Trockenrückstand mg	In 1 Liter Wasser: Glührückstand mg	In 1 Liter Wasser: Chlor mg	Vorübergehende Härte (Deutsche Grade)	No.	Zeit der Entnahme	In 1 Liter Wasser: Trockenrückstand mg	In 1 Liter Wasser: Glührückstand mg	In 1 Liter Wasser: Chlor mg	Vorübergehende Härte (Deutsche Grade)
55	1907	934	865	14,2	42,0	60	1907	869	794	14,2	38,1
56	„	—	—	14,2	42,6	61	„	—	—	14,2	42,0
57	„	—	—	14,2	43,7	62	„	—	—	14,2	39,0
58	„	—	—	14,2	43,7	63	„	—	—	16,0	38,9
59	„	979	900	14,2	43,7	64	„	—	—	14,2	39,8

III. Als Überkinger Sprudel bezw. Überkinger Wasser bezeichnete Wässer.

1. Echter Überkinger Sprudel. Verschlußstreifen unverletzt.

65	1907	1506	1446	147	67,8	70	1907	1532	1485	149	70,9
66	„	—	—	114	63,8	71	„	—	—	163	63,3
67	„	—	—	121	63,8	72	„	—	—	185	66,1
68	„	—	—	129	64,4	73	„	—	—	199	66,1
69	„	1460	1411	170	66,1						

2. Gewöhnliches Überkinger Wasser. Verschlußstreifen unverletzt.

74	1907	1034	994	8,9	57,4	76	1907	—	—	9,0	57,1
75	„	—	—	9,0	57,1						

3. Als Überkinger Sprudel bezeichnetes Sodawasser. Ohne Verschlußstreifen.

77	1907	2237[1])	1751	763	18,0	86	1907	1756	1691	760	17,9
78	„	1708	1631	781	19,6	87	„	—	—	768	18,2
79	„	1760	1651	781	19,3	88	„	—	—	852	18,5
80	„	—	—	781	19,3	89	„	—	—	738	17,9
81	„	—	—	781	19,6	90	„	1707	1643	753	17,6
82	„	—	—	769	19,6	91	„	—	—	738	17,4
83	„	—	—	767	19,6	92	„	—	—	724	17,0
84	„	—	—	753	18,5	93	„	—	—	795	19,0
85	„	—	—	763	19,0						

IV. Echtes Göppinger Wasser. Verschlußstreifen unverletzt.

94	1907	1035	983	10,6	54,9	96	1907	1038	964	10,6	54,3
95	„	1034	994	10,6	54,9						

V. Leitungswasser der Sodawasserfabrik.

97	1907	—	—	14,2	17,6						

Zur annähernden Bestimmung der vorübergehenden Härte wurden jeweils 200 ccm Wasser nach Pfeifer-Lunge ohne Erwärmung mit $^1/_5$ N.-Salzsäure unter Verwendung von Methylorange als Indikator auf die Übergangsfarbe titriert; die

[1]) Das Wasser enthält Zucker.

verbrauchten ccm, mit 2,8 multipliziert, geben bekanntlich einen ungefähren Wert für die vorübergehende Härte in deutschen Härtegraden. Der Chlorgehalt wurde titrimetrisch nach Mohr ermittelt.

Was die als echt in den Tabellen bezeichneten Wässer anbelangt, so wurden solche teils direkt von den Quellen bezogen, teils aus Bahnsendungen und teils aus verschiedenen als durchaus zuverlässig bekannten Geschäften entnommen. Bezüglich der Beurteilung der einzelnen Wassersorten sei folgendes ausgeführt:

I. Teinacher Wasser.

Die Alkalität der als echt erkannten Wässer (No. 1—21), ausgedrückt als vorübergehende Härte, bewegte sich etwa zwischen 62 und 67 Graden, der Chlorgehalt schwankte etwa zwischen 35 und 41 mg im Liter. Beide Werte sind aber ziemlich konstant. Als gefälscht wurden dagegen erkannt die Proben No. 22—54. Bei ihnen schwankte die vorübergehende Härte etwa zwischen 37 und 40 Graden, der Chlorgehalt etwa zwischen 11 und 16 mg. Das in den Teinacher-Flaschen mit aus Bruchstücken zusammengeklebten Verschlußstreifen enthaltene Wasser war somit, wie ein Vergleich mit den Proben No. 55—64 zeigt, offenbar Löwen-Sprudel.

II. Löwen-Sprudel.

Als echt wurden erkannt die Proben No. 55—64; bei ihnen schwankte die vorübergehende Härte etwa zwischen 38 und 44° und der Chlorgehalt zwischen 14 und 16 mg im Liter.

III. Überkinger Wasser.

Als echt wurden erkannt die Proben No. 65—76. Die vorübergehende Härte schwankte bei ihnen etwa zwischen 57 und 71°. Was den Chlorgehalt anbelangt, so schwankt derselbe bei dem Überkinger Sprudel etwa zwischen 114 und 200 mg im Liter; bei den drei untersuchten Proben des gewöhnlichen Überkinger Wassers (No. 74—76) beträgt er durchweg etwa 9 mg. Demnach liegt der Schluß nahe, daß bei der Herstellung des Sprudels Chloride, und zwar jedenfalls in der Hauptsache Kochsalz zugesetzt werden.

Die Proben No. 77—93 stellten kein echtes Überkinger Wasser, sondern lediglich ein aus Leitungswasser unter Zusatz von Chloriden hergestelltes Sodawasser vor. Die vorübergehende Härte schwankte bei diesen Proben etwa zwischen 18 und 20°, der Chlorgehalt etwa zwischen 740 und 850 mg im Liter. Das Leitungswasser in dem betreffenden Betriebe (No. 97) zeigte 17,6° vorübergehende Härte; es zeigt also diese Probe gegenüber den Proben No. 77—93 in der vorübergehenden Härte keine große Abweichung; diese ist offenbar auf die Einwirkung der bei der Bereitung des Sodawassers verwendeten Salze zurückzuführen.

IV. Göppinger Wasser.

Es gelangten nur echte Wässer zur Untersuchung; ihre vorübergehende Härte schwankte zwischen 54,3 und 54,9°, ihr Chlorgehalt betrug durchweg 10,6 mg im Liter

Aus den obigen Ausführungen geht hervor, daß die Alkalität der verschiedenen untersuchten natürlichen Mineralwässer eine Konstante darstellt, die sich rasch ermitteln

läßt und die gegenüber dem Chlorgehalt einen viel zuverlässigeren Wert hinsichtlich der Unterscheidung bezw. Prüfung auf Echtheit abgibt. Wie aus den beim Überkinger Wasser erwähnten bedeutenden Schwankungen im Chlorgehalt hervorgeht, wird der Überkinger Sprudel offenbar unter Zusatz von Chloriden (jedenfalls in der Hauptsache Kochsalz) hergestellt, sodaß die titrimetrische Bestimmung des Chlorgehalts zur raschen Orientierung bei gewissen Sprudelwässern jedenfalls nicht den Wert besitzt, wie die Bestimmung der Alkalität.

Daß die Alkalität durch den Zusatz von Salzen je nach ihrer Art und unter Umständen nach ihrem Reinheitsgrad in erheblichem Maße beeinflußt wird, liegt auf der Hand, es geht dies auch aus der Tabelle insofern hervor, als alle diejenigen Wässer, bei denen große Schwankungen im Chlorgehalt zu beobachten sind, auch in der Alkalität wesentlich mehr schwanken, als die Wässer, bei denen der Chlorgehalt innerhalb engerer Grenzen liegt. Eine wirkliche Konstanz in der Alkalität wird man daher nur bei denjenigen wirklichen Mineralwässern haben, die ohne Zusätze in den Handel kommen und daher auch in in Wirklichkeit „rein natürliche Mineralwässer“ sind.

Über die Volumenbestimmung von Gebäckstücken.

Von

M. P. Neumann und **P. Salecker.**

Mitteilung aus der Versuchsanstalt für Getreideverarbeitung in Berlin.

Für die Bewertung des Mehles in bäckereitechnischer Hinsicht ist die Volumenmessung der aus dem Mehl gewonnenen Gebäckstücke fast die einzige Bestimmung, die in Zahlen ausdrückbare Ergebnisse liefert. Es ist daher allgemein üblich, diese Volumenmessung vorzunehmen, zumal es auch dem Praktiker gewöhnlich in erster Linie darauf ankommt, zu erfahren, ob das zu bewertende Mehl ein ins Auge fallendes Gebäck von möglichst großem Umfang liefert. Es kann nicht fraglich sein, daß dieser Wert eine gewisse Berechtigung hat, da mit einer großen Volumenausdehnung des Gebäckes eine bessere Lockerung der Krume und somit eine größere Bekömmlichkeit parallel geht. Andererseits muß aber nachdrücklich eine ganz einseitige auf die Volumgröße der Gebäcke gerichtete Beurteilung des Mehles, wie sie in letzter Zeit Platz gegriffen hat, als verfehlt bekämpft werden. Vor allem ist es notwendig, jedes Gebäckstück nach der Volumenbestimmung auf seine Porenverteilung in der Krume zu prüfen, da die häufig im Innern der Gebäcke sich findenden „Gärblasen“ einen scheinbaren hohen Wert für die durch gute Porosität bedingte Volumengröße ergeben, der in der Tat für die Bewertung des Mehles belanglos ist oder gar irreführende Bedeutung erhält. Es ist bei dieser Prüfung der Porenverteilung gewöhnlich nicht notwendig, die Porengröße oder das Porenvolumen der Krume zu ermitteln, vielmehr genügt die augenscheinliche Feststellung gleichmäßiger Verteilung. Nur solche Gebäckstücke dürfen zum Vergleich herangezogen werden, deren Krume nicht mit größeren Lufträumen, „Gärblasen“, durchsetzt ist.

Die Volumenmessung der Gebäcke wird nun in der bekannten Weise durch

Messen eines durch das Gebäck verdrängten Mediums vorgenommen, und zwar bediente man sich hierzu sowohl fester wie flüssiger Körper.

Von festen Körpern, durch deren Verdrängung das Gebäckvolumen gemessen wird, wurden als brauchbare Substanzen vorgeschlagen: alle Arten Körnerfrüchte, Bleischrot, Glasperlen, Maisgries u. dergl. mehr. Von allen diesen Körpern hat sich nach unsern Erfahrungen Rübsensaat am besten bewährt. Die Körner dieser Frucht sind möglichst gleichmäßig rund und haben auch nicht eine so beträchtliche Schwere, daß sie das Gebäckstück zusammenpressen.

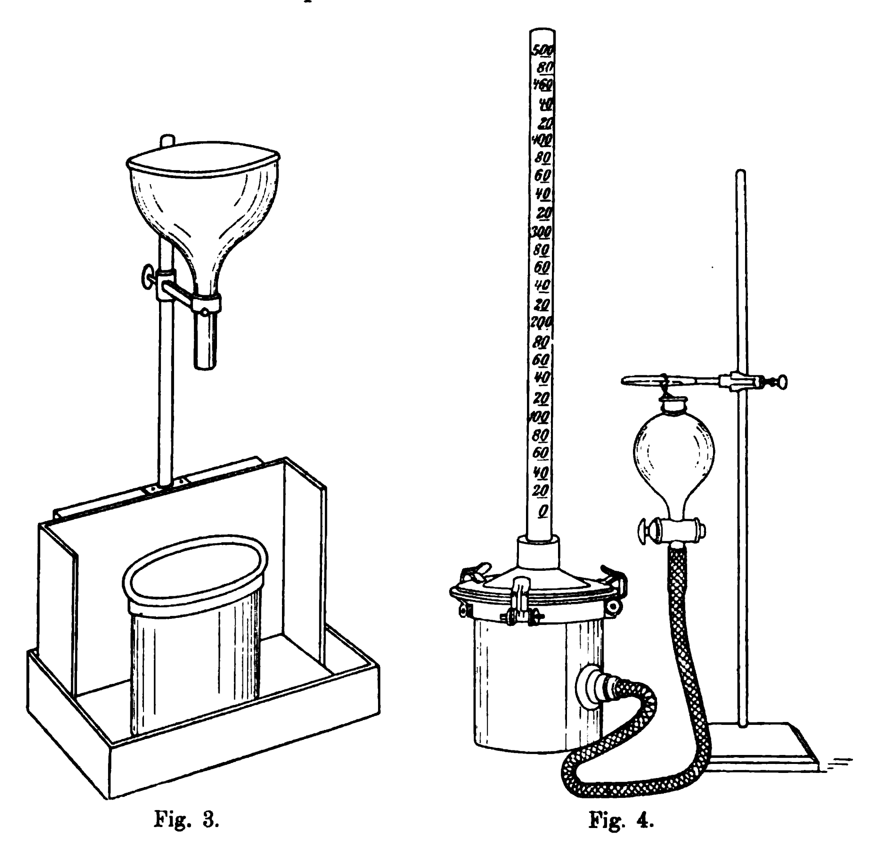


Fig. 3. Fig. 4.

Die Ausführung der Bestimmung bietet nun allerdings gewisse Schwierigkeiten und erfordert ein peinlich gleichmäßiges und sorgfältiges Arbeiten, da bei der Ungenauigkeit des ganzen Verfahrens sehr häufig stark differierende Werte gefunden werden, wie weiter unten noch erwähnt werden soll. Wir haben uns bei unsern überaus zahlreichen Bestimmungen der hier beschriebenen und abgebildeten Vorrichtung (Fig. 3) bedient:

Ein großer birnförmiger Blechtrichter, der an dem Ansatz des Trichterhalses mit einem Schieberverschluß versehen ist, wird mit Rübsen gefüllt; die Rübsenmenge muß so groß sein, daß sie das Glasgefäß bis zum Überlaufen füllt. Der Trichter ist über einem zylindrischen starken Glasgefäß, das, dem Umfang des Gebäckes angepaßt, größer oder kleiner gewählt werden muß, an einem Stativ befestigt und darf während

der Bestimmung aus dieser Höhe nicht verrückt werden. Durch Öffnen des Schiebers läßt man aus dem Trichter die Rübsenkörner in das Glasgefäß laufen, die dieses nicht nur anfüllen, sondern über den Rand treten müssen. Man streicht dann mit einem geraden glatten Lineal das Glasgefäß scharf ab; bringt den das Glasgefäß füllenden Rübsen in den Trichter zurück und schüttet das Übergelaufene in ein Aufbewahrungsgefäß. Das Glasgefäß ist hiermit geeicht. Zur Volumenbestimmung läßt man nun zunächst soviel Rübsen aus dem Trichter in das Glasgefäß laufen, daß der Boden bedeckt ist, setzt vorsichtig das zu untersuchende Gebäck hinein und läßt den Inhalt des Trichters hinzulaufen. Die Rübsenkörner werden nun wieder über den Gefäßrand treten, man streicht wieder mit dem Lineal ab und sammelt den übergelaufenen Rübsen mit Hilfe des Blechtrichters in einem graduierten Maßzylinder, an dem man die Anzahl der ccm direkt ablesen kann.

So einfach dieses Verfahren ist, so große Peinlichkeit verlangt seine Anwendung. Die Lage des Gebäckes, jede Erschütterung des Glasgefäßes beim Einlauf der Körner, die Änderung der Trichterhöhe, ein ungleichmäßiges Abstreichen des Gefäßrandes, alle diese Umstände schließen eine Fehlerquelle ein. Immerhin gelingt es bei guter Übung und sorgfältigem Arbeiten übereinstimmende Werte zu ermitteln. Man darf sich jedoch nicht auf 1—2 Bestimmungen verlassen, sondern muß oft 4 und mehrere Male die Arbeit wiederholen. Die Zahlen in der Tabelle auf S. 289 zeigen deutlich die Schwierigkeit der Volumenbestimmung.

Bei der großen Zahl von Bestimmungen, die wir täglich an Gebäcken vorzunehmen haben, empfanden wir die sich als notwendig erweisende häufige Wiederholung der Bestimmung besonders erschwerend und wir wendeten uns daher zu der Bestimmung mit einem flüssigen Medium und zwar mit Wasser.

Die Schwierigkeit, die sich bei dieser Arbeitsweise bietet, beruht darauf, daß man das zu untersuchende Gebäck mit einer dünnen, wasserdichten Lackschicht überstreichen muß, damit das Wasser nicht von dem Gebäck aufgesaugt wird, wodurch natürlich zu niedrige Werte gefunden werden würden. Immerhin ist die Arbeit des Lackierens der Gebäcke bei weitem nicht so zeitraubend und die erhaltenen Werte sind fraglos genauer.

Um ein schnelles und sicheres Arbeiten zu ermöglichen, haben wir den nachfolgenden Apparat[1]) (Fig. 4) konstruiert:

Auf das Glasgefäß mit plangeschliffenem Rand paßt ein flacher geschliffener Glasdeckel mit eingekitteter 500 ccm Bürette. Man füllt das Gefäß bis nahe zum Rande mit Wasser, fettet Gefäß- und Deckelrand etwas ein und schließt fest mittels der starken Messingklammern. Durch die Glaskugel läßt man nun so lange Wasser in das Gefäß laufen, bis es in der Bürette hoch steigt, stellt durch Senken der Glaskugel die Wassersäule auf den Nullpunkt der Bürette ein, schließt den Glashahn der Kugel und läßt das überschüssige Wasser aus der Kugel wieder auslaufen. Das Gefäß ist hiermit geeicht. Man öffnet wieder den Glashahn und läßt durch Senken der Glaskugel das Wasser aus dem Gefäß in diese bis zum Rand eintreten; nach dem Schließen des Glashahnes hängt man die gefüllte Kugel an ein bereitstehendes Stativ oder einen Haken und bringt das Gebäckstück in das Glasgefäß, das wieder fest zu schließen ist. Erhebt man nach Öffnen des Glashahnes die Kugel über das

[1]) Beide Apparate können von dem Mechaniker der Versuchsanstalt für Getreideverarbeitung (Berlin), Herrn Dietrich, bezogen werden.

Glasgefäß, so tritt das Wasser aus der Kugel wieder in das Gefäß zurück und steigt in der Bürette hoch, an der man die ccm des verdrängten Wassers in dem Augenblicke direkt ablesen kann, wenn gerade alles Wasser aus der Kugel abgeflossen ist. Hat man größere Gebäckstücke zu untersuchen, so eicht man das Gefäß in zuvor beschriebener Weise, läßt dann aber, bevor man das Gebäck in das Gefäß bringt, das Wasser genau bis zu der am Hals der Glaskugel befindlichen Marke treten, schließt den Hahn und gießt das Wasser fort. Man hat dann 500 ccm aus dem Gefäß entnommen, die der abgelesenen Anzahl ccm zuzuzählen sind. Bei noch größeren Gebäcken kann man diese Manipulation noch ein zweites Mal wiederholen und hat dann natürlich 1000 ccm zu addieren. Diese Bestimmungsart ist schnell ausführbar und erübrigt eine Wiederholung der Arbeit. Das Lackieren der Gebäckstücke kann überdies auch von einem Gehilfen ausgeführt werden. Wir bedienen uns für kleine Gebäcke eines in der Hauptsache aus Kollodium bestehenden Lackes, der sehr gut selbst die durch das Schneiden der Gebäcke entstehenden Wulste dichtet; größere Gebäcke, zumal, wenn sie bei bestimmten Versuchen in Kästen gebacken werden und dann eine weichere Kruste aufweisen, müssen mit geschmolzenem Paraffin fein aber vollkommen überstrichen werden; Risse oder Verletzungen der Kruste sind besonders sorgfältig zu dichten. Das Paraffin darf nicht zu heiß angewendet werden, da es sonst nicht schnell genug erstarrt und von dem Gebäck aufgesaugt wird. Am vorteilhaftesten ist eine Temperatur von etwa 100°. Während bei den kleinen Gebäcken von etwa 100 g Teiggewicht, die mit Kollodium-Lack gedichtet sind, die Lackmenge bei der Volumenberechnung nicht in Betracht gezogen zu werden braucht, ist es notwendig, bei Anwendung von Paraffin eine Korrektion anzubringen. Für ein Gebäck von 400 g Teiggewicht werden im Mittel 15 g Paraffin als Dichtungsmittel benötigt. Da aber ein Teil des Paraffins in das Gebäck eindringt, so setzt man nur 10 g bezw. 10 ccm für das verwendete Paraffin in Abrechnung. Bei der Art der Methode spielt ein hierdurch etwa bedingter Fehler von wenigen ccm keine Rolle. In jedem Falle ist diese Fehlerquelle eine geringere als die vielen Ungenauigkeiten der Volumenbestimmung mittels Rübsens und anderer Körner.

Vorstehend wurde schon darauf aufmerksam gemacht, daß die Bestimmung mit einem festen Medium fast bei jeder Manipulation eine Fehlerquelle in sich schließt. So fanden wir z. B., daß die verschiedene Größe des Gefäßes, das zur Aufnahme des Gebäckes dient, zu recht unterschiedlichen Werten führt:

Volumen-Bestimmung nach der „Rübsen"-Methode

Bestimmung im Gebäck	Versuch I a	Versuch I b	Versuch II a	Versuch II b	Versuch III a	Versuch III b	Versuch IV a	Versuch IV b
großen Gefäß	315	312	305	310	279	265	265	270 ccm
kleinen Gefäß	340	340	330	335	305	300	310	310 „

Volumen-Bestimmung nach der „Wasser"-Methode.

Versuch I	Versuch II	Versuch III	Versuch IV
325	338	280	292

Noch größere Differenzen ergeben sich durch die verschiedene Lage des bei unseren Versuchen eine abgestumpfte Pyramide mit gewölbter Oberfläche bildenden Gebäckes im Rübsengefäß, wie folgende Zahlen zeigen:

Gebäcklage	Versuch I			Versuch II		Versuch III		
aufrecht liegend	860	869		893	893	855	850	ccm
umgekehrt „	938	896	890	914	925	880	890	„
quer „	981	950	982	1000	1000	965	965	„

Von allen diesen Fehlerquellen ist man bei der Volumenbestimmung mit einem flüssigen Medium verschont.

Am meisten gegen die Bestimmung des Volumens mit Rübsenkörnern und ähnlichen Substanzen spricht jedoch die Unsicherheit der Methode, selbst bei gleichmäßigem und sorgfältigem Arbeiten. Oft erhält man nach mehreren gut übereinstimmenden Werten mehrere ganz abweichende Zahlen, die unter sich aber wieder übereinstimmen, so daß man über die wahren Werte ganz im unklaren ist. In welchem Umfange sich die Differenzen bewegen und in welchem Verhältnis die Werte nach den verschiedenen Methoden stehen, mögen folgende aus einem großen Zahlenmaterial ohne Auswahl herausgegriffenen Zahlen erläutern:

Versuch No.	Gebäck	Volumen-Bestimmung (ccm) mit Rübsen	Volumen-Bestimmung (ccm) mit Wasser (gefundenes Volumen minus 10 ccm)
I	a	1135; 1130	1118
	b	1120; 1145; 1165	1128
II	a	1030; 1035	1063
	b	1065; 990; 1010	1058
III	a	1130; 1140	1136
	b	1100; 1105	1115
IV	a	1110; 1120	1124
	b	1160; 1090; 1090	1128
V	a	1185; 1175	1165
	b	1105; 1100	1140
VI	a	1160; 1160	1176
	b	1115; 1120	1178

Übersehen wir die Vorzüge und Nachteile der einzelnen Methoden, so dürfte fraglos in den meisten Fällen der Volumenbestimmung von Gebäcken mit einem flüssigen Medium der Vorzug zu geben sein und zwar aus folgenden Gründen:

1. Die Unsicherheit der Methoden mit festen Medien bedingt eine mehrmalige Wiederholung der Bestimmung, die mit großem Zeitverlust verknüpft ist.

2. Man ist bei Anwendung dieser Methode von der Form des Gebäckes sehr abhängig und ist gezwungen, die verschiedensten Aufnahmegefäße vorrätig zu halten; so Gefäße für längliche Gebäcke (Semmelform) und solche für runde Gebäcke (Kastenform) und diese wieder in verschiedenen Größen.

3. Dagegen gestattet die Bestimmung des Volumens unter Wasser ein schnelles Arbeiten, das bei guter Dichtung der Gebäcke auch absolut sicher ist. Die geringe Fehlerquelle, die in dem von Fall zu Fall differierenden Verbrauch von Dichtungsmittel gegeben erscheint, ist nicht von Bedeutung. Abgesehen davon, daß unsere überaus zahlreichen Versuche erwiesen haben, daß eine Korrektion von 10 ccm den

richtigen Ausdruck zur Aufhebung der Fehlerquelle gibt, würde eine solche Differenz bei der ziemlich rohen Methode kaum von Belang sein, da der Fehler sich bei der Umrechnung verkleinert. Die Volumengröße der Gebäcke wird von uns grundsätzlich auf 100 g Mehl bezogen. Gesetzt, es wäre für ein Gebäck von 400 g Teiggewicht ein Volumen von 1165 ccm abzüglich 10 ccm Paraffin gefunden, so würde die prozentuale Volumengröße des Gebäckes, auf Mehl bezogen, 465 ccm betragen. Hätte man nun wirklich den Paraffinabzug zu niedrig bemessen, indem tatsächlich etwa 20 ccm Paraffin verbraucht wurden, und hätten statt 10 ccm 20 ccm in Abzug gebracht werden müssen, so bedeutet das für die prozentuale Berechnung, auf Mehl bezogen, nur 4 ccm, da nach derselben Berechnung das 400 g schwere Gebäck mit 1155 ccm Volumen 461 ccm für 100 g Mehl ergibt. Es ist nun nicht möglich, die Paraffinmenge von Fall zu Fall durch Wägung festzustellen, da die Lackschicht bald mehr bald weniger in das Innere des Gebäckes eindringen wird und für die Korrektion ja nur die wirklich an der Oberfläche des Gebäckes befindliche Lackmenge in Frage kommt. Es empfiehlt sich daher die von uns angegebene Korrektion von 10 ccm bei Gebäcken von 400 g Teiggewicht beizubehalten, solange man als Dichtungsmittel Paraffin benutzt.

Über Eierkognak.

Von

G. Heuser.

Mitteilung aus dem Öffentlichen Untersuchungsamte der Stadt Oberhausen (Rhld.)

Unter der Bezeichnung Eierkognak bezw. Eier-Likör erwartet man im allgemeinen ein Erzeugnis, welches zu einem wesentlichen Teil aus Eigelb besteht. Wenngleich die reellen Handelserzeugnisse einen reichlichen Eigehalt aufweisen, so besteht hierfür doch keine bestimmte Norm, die zur Beurteilung der Güte einer solchen Ware irgend einen Anhalt geben könnte. Es würde dies auch, da diese Liköre hauptsächlich als Genußmittel gelten, seine Schwierigkeit haben, da viele einen leichtflüssigen weniger Eigelb enthaltenden Kognak einem dickflüssigeren Produkt dem Geschmack nach vorziehen werden. Immerhin aber ist zu verlangen, daß diese Liköre, falls sie ihrem Namen entsprechen sollen, einen vollwertigen Eigeschmack aufweisen. Soweit ich dies an selbst hergestellten Präparaten feststellen konnte, liegt die Grenze für den Geschmack etwa bei 5—6 Eiern für das Liter. Dem Aussehen nach beurteilt man meist den Eier-Kognak betreffs der Güte nach einer zähflüssigen Konsistenz, da diese in der Hauptsache durch das Eigelb bedingt ist. Verdickungsmittel, welche einen hohen Eigehalt vortäuschen sollen, wie Dextrin, Tragant, Stärkezucker u. s. w. sind daher die beliebtesten Zusätze bei Fälschungen. Mitunter verzichtet man aber sogar auf diese Hilfsmittel und so erscheinen Erzeugnisse auf dem Markte, die außer Zucker, Alkohol und Wasser nur einen ganz geringen Eigehalt aufweisen. Eine mehr oder weniger geschickte Färbung, verbunden mit marktschreierischer Reklame besorgt das Übrige. Warum soll auch das Publikum nicht annehmen, daß das Eigelb

oder die demselben innewohnenden wertvollen Bestandteile ihm in flüssiger also besser resorbierbarer bezw. verdaulicher Form angeboten werden, zumal wenn es in einer Anpreisung dazu heißt:

„Dieser Eier-Punsch ist ein leichtflüssiges eigenartiges Produkt, gleichzeitig ein Genuß- und Nährmittel. Vorschrift ist Erfindung und Geheimnis der Firma."

Ein Bild von der Verschiedenartigkeit der zu fast den gleichen Preisen verkauften Eier-Liköre zeigen die folgenden Analysen von vier dem hiesigen Verkehr entnommenen Fabrikaten.

In 100 ccm	I. Eier-Kognak	II. Eier-Kognak	III. Eier-Punsch	IV. Ovos-Crême
Alkohol	23,00 g	15,11 g	19,75 g	18,56 g
Trockensubstanz	41,00 „	35,56 „	46,00 „	45,60 „
Fett (d. h. Ätherlösliches)	4,93 „	4,43 „	1,01 „	8,33 „
Stickstoff-Substanz	0,29 „	2,34 „	0,68 „	4,42 „
Gesamt-Phosphorsäure (P_2O_5)	0,0330 „	0,1441 „	0,0288 „	0,3060 „
Lecithin-Phosphorsäure (P_2O_5)	0,0223 „	0,0850 „	0,0181 „	0,1714 „
Asche	0,0780 „	0,4000 „	0,0818 „	0,5235 „
Farbstoff	Safran	Safran	?	0
Borsäure	0	0,205	0	0
Polarisation der 10%-igen Lösung vor der Inversion	+4,6	+2,8	+3,5	+4,1
Polarisation der 10%-igen Lösung nach „ „	—1,8	—2,8	—3,8	—0,8

Nimmt man als mittleres Gewicht eines Eidotters 16 g an; und für seine Zusammensetzung die von Juckenack[1]) angegebenen Zahlen, so ergeben sich für ein Eigelb von 10 g folgende Zahlen:

Lecithin-Phosphorsäure	0,1317 g
Gesamt-Phosphorsäure	0,2046 „
Fett	5,28 „
Stickstoff-Substanz	2,64 „

Es berechnet sich hiernach der Eigehalt der obigen Proben für 1 Liter wie folgt:

I.	Etwa	1½—2	Eidotter
II.	„	7—8	„
III.	„	1½	„
IV.	„	12—15	„

Der hohe Fettgehalt in Probe I ist neben anderen ätherlöslichen Substanzen (Gewürz u. s. w.) auf etwas Sahnezusatz zurückzuführen. In Probe III konnte vermittels der Wollprobe ein Farbstoff mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden. No. IV wurde von dem betr. Fabrikanten nach Beanstandung der No. III den Geschäftsinhabern ohne Preiserhöhung eingetauscht.

Interessant dürften zwei entgegengesetzte Urteile sein, welche in der Strafsache, die auf Grund der Beschaffenheit der Probe No. I eingeleitet wurde, ergangen sind:

Die erste Instanz sprach den Angeklagten vollständig frei. Das Gericht vertrat den Standpunkt, daß Eierkognak ein technischer Begriff nicht sei und daß mithin auch ein minderwertiger Eier-Kognak, wenn er nur Eigelb enthalte, von dem Ver-

[1]) Diese Zeitschrift 1903, 6, 827.

käufer als solcher bezeichnet werden könne. Die Berufungsinstanz dagegen erklärte, daß, gleichviel bei welchem Eigehalt der Begriff Eier-Kognak zu recht bestehe, doch ein so minderwertiges Erzeugnis wie das vorliegende diese Bezeichnung in keiner Weise beanspruchen dürfe. Zudem sei in der erheblichen Gelbfärbung die Vortäuschung eines höheren Eigehaltes zu erblicken.

Referate.

Allgemeine analytische Methoden und Apparate.

F. Vollrath: Über eine Fehlerquelle bei der Fettbestimmung mittels Tetrachlorkohlenstoffs und deren Vermeidung. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 398.) — Die meisten Materialien, die behufs Fettbestimmung zur Extraktion gelangen sollen, haben einen mehr oder minder großen Feuchtigkeitsgehalt, der bald nach Beginn der Operation dadurch bemerkbar wird, daß einzelne Wassertropfen aus der Kühlröhre mit dem verdichteten Tetrachlorkohlenstoff auf das Extraktionsgut fallen, es benetzen und ein weiteres Eindringen des Lösungsmittels verhindern. Das Ergebnis dieser Bestimmung fällt dadurch zu niedrig aus, auch macht nach Beendigung der Extraktion das Austreiben des Lösungsmittels aus den Rückständen mehr Schwierigkeiten wie sonst. Verf. hat einen einfachen Wasserfang konstruiert, der zwischen Extraktionsgefäß und Kühlrohr eingeschaltet wird und sich gut bewährt hat. Das Trennungsgefäß ist ein kurzer Glascylinder, der in eine Röhre ausgezogen ist. An der Verengung ist derselbe durch einen Boden geschlossen, in den eine Glasröhre eingeschmolzen ist, welche letztere in kurzer Krümmung seitlich nach oben führt und in der Nähe ihres Endes nach der Mitte des Gefäßes zu ein kleines abwärts gebogenes Röhrchen sendet. Durch dieses steigt der wieder kondensierte Tetrachlorkohlenstoff in dem Maße, wie er sich ansammelt in die Höhe und rieselt, wenn der Überlauf erreicht ist, durch Stammröhre und Ansatz herunter in den Extraktor, während das mitkondensierte Wasser auf der Oberfläche schwimmt. Die Dämpfe zirkulieren unbehindert vom Extraktor zum Kühlrohr hin. Man tut gut, den Wasserfang nach jeder Extraktion zu entleeren. Die Fettbestimmungen werden in einem einfachen Extraktor mit seitlichem Dunstrohr ausgeführt. Derselbe ist unten offen nur die Papierhülse liegt lose darin, sodaß die Dämpfe sie umspülen können. An Beispielen zeigt Verf. die Vorteile seines Apparates. *A. Hasterlik.*

John Marshall: Notiz über eine Fehlerquelle beim Gebrauch eines gewissen Petroläthers als Extraktionsflüssigkeit. (Amer. Journ. Pharm. 1907, **79**, 315—317.) — Die aus einem käuflichen Petroleum aus dem Pennsylvaniagebiet durch sorgfältige Fraktionierung gewonnene Fraktion zwischen 20 und 50° hinterließ beim Verdunsten sofort nach der Destillation keinen Rückstand. Wurden von diesem Petroläther jedoch 200 ccm längere Zeit bei Zimmertemperatur in einem nur teilweise gefüllten, verstöpselten Kolben dem zerstreuten Sonnenlicht ausgesetzt, sodann bei Zimmertemperatur und hierauf über Schwefelsäure eingedunstet, so blieben 0,0072 g eines gelblichen, wachsähnlichen Rückstandes zurück, der beim Erhitzen auf 100° schnell schwarz wurde und darnach beim Erkalten eine feste Form annahm. Die Zusammensetzung des Rückstandes wurde nicht näher bestimmt; seine Entstehung beruht vielleicht auf Polymerisation. — Im Anschluß an diese Tatsache teilt der Verf. mit, daß er auch beim Eindampfen von Kahlbaum'schem „Äthyläther über Natrium destilliert" einen festen Rückstand erhielt, der in 95%-igem Alkohol unlöslich, in absolutem Alkohol schwer und in Chloroform leicht löslich war.

C. A. Neufeld.

E. A. Bogdanow: Zur Frage über Fettproduktion aus Eiweiß (und zugleich über die Methodik der Fettbestimmung). (Journ. Landw. 1908, **56**, 53—87). — Die Versuche sind mit gekochtem Käsestoff und Fleischmehl bei Ferkeln ausgeführt. Die vollständige Extraktion des Fettes aus den Körperteilen erreichte Verf. in der Weise, daß er die rohe Substanz in Porzellanschalen in dünner Schicht bei etwa 97—100° im gewöhnlichen Trockenschrank lufttrocken machte, dann ein- oder zweimal zur Gewinnung der Hauptmenge des Fettes mit kaltem Äther übergoß, den Rückstand in der Mühle oder Reibschale zerkleinerte, einen Teil des erhaltenen Pulvers im Soxhlet-Apparate 2 Tage mit Äther und dann ebenfalls 2 Tage im Soxhlet-Apparat mit siedendem Alkohol extrahierte. Der nach dem Abdestillieren des Alkohols verbleibende Rückstand wurde in kaltem Äther gelöst und die Lösung mit dem direkt erhaltenen Ätherauszuge vereinigt. Die gesamte Ätherlösung wurde filtriert, abdestilliert und das erhaltene Rohfett auf den Gehalt an Fettsäuren nach der bei der Bestimmung der Hehner'schen Zahl angewendeten Methode untersucht. Der Extraktionsrückstand war fettfrei. Aus den Versuchen ergibt sich, daß zwar sehr eiweißreiche Futtermischungen, selbst wenn sie in großer Menge und mit guter Freßlust aufgenommen werden, die Tiere nur wenig fett machen, daß aber trotzdem eine geringe Fettbildung aus dem Eiweiß wahrscheinlich ist. *A. Scholl.*

Chavassieu und **Morel:** Über eine Farbenreaktion der reduzierenden Zucker, bewirkt durch m-Dinitrobenzol in alkalischer Lösung. (Compt. rend. 1906, **143**, 966—967.) — Das Reagens wird bereitet durch Auflösen von 1 g m-Dinitrobenzol in 100 ccm Alkohol und Zusetzen von 35 ccm einer 33%-igen Natronlauge; es besitzt schwach rötliche Färbung, herrührend von dem als Verunreinigung im m-Dinitrobenzol enthaltenen Dinitrothiophen, die aber nicht stört. 20 ccm 1%-iger wässeriger Lösungen von Maltose, Laktose, Glykose, Galaktose, Arabinose geben mit 10 ccm des Reagens innerhalb 15 Minuten, gleiche Lösung von Fruktose innerhalb 2 oder 3 Minuten violette Färbung. Saccharose und Glykogen geben keine Reaktion. In 0,1%-iger Lösung liefern Maltose, Laktose, Dextrose, Galaktose und Arabinose erst nach $2^1/_2$ Stunden, Fruktose in weniger als 10 Minuten Violettfärbung. Aldehyde, Ketone (nichtalkoholische) geben rote Färbung, die die Violettfärbung verdecken kann. Harnsäure gibt dieselbe Färbung wie die Zucker. Albumine, Albumosen, Aminosäuren, Harnstoff, Kreatin hindern die Reaktion nicht. *G. Sonntag.*

A. Jolles: Eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Methylpentosen. (Liebig's Ann. 1907, **351**, 38—43.) — Verf. versuchte, die Titrationsmethode zur Pentosenbestimmung (Z. 1906, **12**, 231) auch für die Bestimmung der Methylpentosen zu verwenden. Hierbei zeigte sich, dass bei der für die Arabinose und Xylose vorgeschriebenen Methode die Methylpentose quantitativ in Methylfurfurol übergeführt wird. Das Verfahren ist daher genau dasselbe wie das für die Pentosen beschriebene; 1 ccm N.-Bisulfitlösung entspricht 82 mg Methylpentose. — Zur Bestimmung von Pentosen und Methylpentosen nebeneinander wurde ein von Suleiman Bey (Zeitschr. f. klin. Med. 1900, **39**, 305) angegebenes Verfahren ausgearbeitet. Die Pentose wird quantitativ als Bariumverbindung durch Zusatz von kalt gesättigter Bariumhydroxydlösung und Alkohol im großen Überschuß bei 0° gefällt und durch Dekantieren mit kaltem Alkohol ausgewaschen. Die Bariumverbindung wird mit Salzsäure destilliert und das entstandene Furfurol titriert. Ferner wird eine gleiche Menge des Gemisches von Pentose und Methylpentose mit Salzsäure destilliert und das entstandene Furfurol und Methylfurfurol titriert. *G. Sonntag.*

R. O. Herzog: Zum chemischen Nachweis einiger physiologisch wichtiger Stoffe. (Liebig's Ann. 1907, **351**, 263—266.) — Der Nachweis von Milchsäure kann durch die Reaktion der α-Oxysäuren mit sekundärer Alkoholgruppe

bei Behandlung der Silbersalze mit Jod im Sinne der Gleichung 2 RCHOHCOOAg + J_2 = RCHOHCOOH + RCHO + CO_2 + 2 AgJ geführt werden. Bereits kleine Mengen können durch den entwickelten Acetaldehyd erkannt werden. Man leitet die Reaktionsprodukte in wenig Wasser und weist hierin den Aldehyd durch etwas Nitroprussidnatrium und Piperidin nach — blaue Färbung, die auf Zusatz von einem Tropfen Natronlauge violett, rot, gelb wird. — Die Erkennung von α-Aminosäuren in einem Gemisch von Homologen gelingt, wenn die Chlorhydrate in der Kälte vorsichtig mit Silbernitrit in die α-Oxysäure umgewandelt und deren Silbersalze mit Jod behandelt werden, wie beim Nachweis der Milchsäure. Man kann so Glykokoll und Alanin nebeneinander erkennen und von höheren Homologen unterscheiden. — Zur colorimetrischen Alkoholbestimmung bringt man 20 ccm einer Lösung von 1 g Kaliumpermanganat in 500 ccm konzentrierter Schwefelsäure, die eine schöne smaragdgrüne Färbung zeigt und einige Zeit haltbar ist, in einen Erlenmeyer-Kolben von 150 ccm Inhalt, läßt die Alkohollösung tropfenweise (jede Sekunde 1 Tropfen) zufließen. Dabei geht das Smaragdgrün der Lösung in Olivgrün, dann in Braun, schließlich in Rot über. Man unterbricht den Alkoholzusatz kurz vor dem Eintreten der Zwiebelfärbung; tritt sie nach 5 Minuten langem Stehen nicht ein, wohl aber in einer zweiten Probe, bei der man einen Tropfen mehr von der Alkohollösung zugesetzt hat, dann ist richtig titriert. 1 ccm Alkohollösung zeigt alsdann den Alkoholgehalt in Prozenten an. Die besten Ergebnisse werden zwischen 1 und 0,5 % Alkohol erhalten; unterhalb 0,2 % werden die Fehler zu groß. *G. Sonntag.*

Alfred C. Chapman und **Percy Whitteridge:** Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Weinsäure. (Analyst 1907, **32**, 163—166.) — Weinsäure ist vollständig ausfällbar durch Wismutsalze, das Wismuttartrat ist in verdünnter Essigsäure unlöslich und wird durch Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung vollständig oxydiert. Hierauf beruht folgendes Verfahren: Eine etwa 0,1 g Weinsteinsäure enthaltende Menge der zu untersuchenden Substanz wird abgewogen und in etwa 40 ccm Wasser gelöst. Die Lösung wird, je nach ihrer Reaktion, mit Kalilauge oder Essigsäure neutralisiert und fast zum Sieden erhitzt. Man gibt 15 ccm der Wismutlösung (30 g kryst. Wismutnitrat in 20 ccm Eisessig, mit Wasser auf 300 ccm verdünnt) hinzu und rührt einige Minuten kräftig um. Der Niederschlag wird abfiltriert, gut mit siedendem Wasser gewaschen und auf dem Filter in etwa 20 ccm heißer 10 %-iger Schwefelsäure gelöst; das Filter wird mit 30 ccm derselben Säure nachgewaschen. Zum heißen Filtrat gibt man einen Überschuß von etwa 0,5 ccm 1 %-iger Permanganatlösung und titriert mit Oxalsäurelösung (19,9 g reine kryst. Oxalsäure in 1 l) zurück. Bei Verwendung von 1 %-iger Permanganatlösung entsprechen 14 ccm dieser Lösung 0,1 g Weinsäure. Zur vollständigen Ausfällung gibt man zweckmäßig 1 ½-mal so viel von dem Wismutreagens zu, als notwendig ist. Da der Niederschlag in Salpetersäure leicht löslich ist, darf solche in freiem Zustande nicht zugegen sein. Das Verfahren scheint befriedigende Resultate zu geben. Oxalsäure und Äpfelsäure stören, da sie mit ausgefällt werden, Bernsteinsäure dagegen nicht, weil sie zwar teilweise ausgefällt, ihr Niederschlag aber nicht durch Permanganat oxydiert wird. Zur Bestimmung der Weinsäure im Wein ist das Verfahren nicht brauchbar, weil Gerbsäure und andere Stoffe durch die Wismutlösung mitgefällt werden. Saccharose, Glykose und Fruktose sind dagegen ohne Einfluß.

C. A. Neufeld.

J. v. Ferentzy: Bestimmung der Weinsäure neben der Äpfelsäure und Bernsteinsäure. (Chem.-Zeitg. 1907, **31**, 1118.) — Nachdem Verfasser gefunden hatte, daß ein basisches Magnesiumsalz der Weinsäure, das auf ein Molekül Weinsäure zwei Moleküle Magnesiumoxyd (MgO) enthält, in einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Wasser vollkommen unlöslich ist, arbeitete er nachstehendes Ver-

fahren zur Bestimmung der Weinsäure neben Äpfelsäure und Bernsteinsäure aus: Die Lösung der drei Säuren wird auf ein kleines Volumen eingedampft und mit soviel Alkohol versetzt, daß die Flüssigkeit 50% Alkohol enthält. Dann setzt man Magnesiamischung in ausreichender Menge und 10 ccm Ammoniak hinzu und bringt den Alkoholgehalt wieder auf 50%. Nach 12 Stunden wird der Niederschlag abfiltriert, mit 50%-igem Alkohol ausgewaschen, getrocknet, geglüht und das so erhaltene Magnesiumoxyd gewogen, aus dessen Gewicht man durch Multiplizieren mit 1,875 das Gewicht der Weinsäure erhält. *G. Sonntag.*

Mestrezat: Oxydation der Wein- und Äpfelsäure; ihre Bestimmung mit Kaliumpermanganat. (Annal. chim. analyt. 1907, **12**, 173—178.) — Verf. hat zwei Verfahren zur Oxydation von Äpfel-und Weinsäure ausgearbeitet. Verfahren I in saurer Lösung ist folgendes: 10—15 cg der betreffenden Säure (nicht mehr!) werden mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:5 Vol.) und etwa 50 ccm destilliertem Wasser versetzt. Man erwärmt bis zum Sieden, nimmt dann die Flamme weg und läßt unter Umschütteln nach und nach $^1/_5$ N.-Permanganatlösung aus einer Bürette zufließen. Anfangs wird die Permanganatlösung sehr schnell entfärbt, bis gegen Ende der Reaktion die Entfärbung viel langsamer unter Bildung eines braunen Niederschlages von Manganoxyden vor sich geht. Man sorgt durch Erwärmen dafür, daß die Temperatur ungefähr auf 95° bleibt und fährt mit dem Permanganatzusatz fort, bis die braunen Flocken sich zusammenballen und in der klaren violett gefärbten Flüssigkeit nach oben aufsteigen. Dann gibt man noch etwa 0,5 ccm zu, während man erwärmt, läßt endlich 20 ccm (oder mehr) $^1/_2$ N.-Oxalsäure zufließen, die die Oxyde löst, und titriert den Überschuß der Oxalsäure mit $^1/_5$ N.-Permanganat zurück. 1 Liter $^1/_5$ N.-Kaliumpermanganatlösung entspricht 4,37 g Weinsäure und 3,042 g Äpfelsäure. Die Zersetzung erfolgt nach den Gleichungen: $C_4H_6O_6 + 3O = 2HCOOH + 2CO_2 + H_2O$ und $C_4H_6O_5 + 4O = 2HCOOH + 2CO_2 + H_2O$. Verfahren II. In alkalischer Lösung wird auch die Ameisensäure vollkommen zu Kohlensäure zersetzt. Das Verfahren gestaltet sich dann folgendermaßen: Man verfährt zuerst genau wie bei dem ersten Verfahren und hört mit dem Permanganatzusatz auf, sobald die Lösung kräftig violett gefärbt ist. Dann giebt man trockenes, reines Natriumcarbonat zu und bringt die Lösung zum Sieden, giebt wieder bis zur deutlichen Violettfärbung Permanganat zu, macht mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure wieder sauer, bringt die Manganoxyde durch eine bestimmte Menge $^1/_2$ N-.Oxalsäure in Lösung und titriert deren Überschuß mit Permanganat wieder zurück. Die Versuche mit diesem Verfahren ergaben, daß 1 l $^1/_5$ N.-Kaliumpermanganatlösung 3,06 g Weinsäure und 5,35 g Äpfelsäure entspricht. Diese Zahlen stimmen nicht genau mit der Theorie, was daher rührt, daß bei der Oxydation etwas Acetaldelhyd entsteht, der sich z. T. unoxydiert in der Wärme verflüchtigt. *J. Tillmans.*

H. Cormimboeuf: Über die Bestimmung von Gerbsäure mit Jod. (Annal. chim. analyt. 1907, **12**, 395—397.) — F. Jean hat in der Revue industrielle (1900, S. 36) eine Gerbsäurebestimmungsmethode veröffentlicht, die auf der Absorption von Jod auf Gerbsäure beruht. Nach Boudet, der das Verfahren ebenfalls in einer Veröffentlichung empfiehlt, soll sich 1 g Jod mit 1,137 g trockenem, reinem Tannin vereinigen. Verf. erklärt, daß das Verfahren zu irrigen Ergebnissen führen müsse. Seine Versuche ergaben nämlich, dass die Jodapsorption der Zeit der Einwirkung proportional anwächst und immer größer wird, je länger die Einwirkung dauert. *J. Tillmans.*

Ferdinand Jean: Zur Gerbsäuretitration mit Jodlösung; Erwiderung auf die Notiz von Cormimboeuf. (Annal. chim. analyt. 1907, **12**, 426—427.) — Verf. verteidigt sein Verfahren gegen die ungünstige Kritik Cormim-

boeuf's (vergl. vorstehendes Referat). Cormimboeuf habe die Methode ungenau angegeben und vor allem die vorgeschriebene Arbeitsweise, die zur Vermeidung von Nebenreaktionen eingehalten werden müsse, mit keinem Wort erwähnt. Ferner habe er unterlassen, die Verwendung der kaltgesättigten Natriumbicarbonatlösung anzugeben, deren Verwendung eine wesentliche Bedingung für die Bildung der jodotannin- oder jodogallussauren Verbindungen sei, die für Verf's. Verfahren charakteristisch seien. In der ungünstigen Beurteilung des Boudet'schen Verfahrens stimmt er mit Cormimboeuf überein. *J. Tillmans.*

R. Adan: Über die Bestimmung der Nitrate durch das Verfahren von Busch. (Bull. Soc. Chim. Belg. 1907, **21**, 229—233.) — **Busch** hat im Diphenylendanilodihydrotriazol, eine Base, die er „Nitron" nennt, entdeckt, deren Nitrat $C_{20}H_{16}N_4 . HNO_3$ sehr charakteristisch und fast unlöslich in Wasser ist. Auf dieser Eigenschaft des Nitrons, ein unlösliches Nitrat zu bilden, hat **Busch** ein gewichtsanalytisches Verfahren zur Bestimmung der Salpetersäure aufgebaut. (Z. 1905, **9**, 464). Bei einer Anzahl von Trinkwässern hat Verf. Parallelbestimmungen mit dem Verfahren von Busch und einem colorimetrischen ausgeführt. Die Zahlen zeigen gute Übereinstimmung. Weitere Versuche ergaben, daß die Methode bei Gegenwart von salpetriger Säure falsche Werte liefert. Man muß sich also vorher von der Abwesenheit dieses Körpers überzeugen. Verf. beabsichtigt, zu versuchen, ob nicht beim Vorhandensein von Nitriten diese in Nitrate übergeführt, und dann die Gesamt-Nitrate ermittelt werden können. Ein großes Hindernis für die allgemeine Anwendung des Verfahrens liegt aber in dem beträchtlichen Preise des Nitrons. *J. Tillmans.*

H. Leffmann: Bemerkungen zu einigen neu vorgeschlagenen Reagenzien. (Journ. Franklin Inst. 1906, **162**, 371—374; Chem. Zentralbl. 1907, I, 372.) — Fällung der Salpetersäure mit Nitron (Z. 1906, **11**, 55.). Chloride, Carbonate und Sulfate stören die Reaktion nicht, wohl aber Bromide, Jodide, Chlorate, Perchlorate, Ferrocyanide, Ferricyanide und Sulfocyanate. — Bestimmung von Sulfaten. Eine volumetrische Bestimmung von Sulfaten gründet sich auf die Unlöslichkeit des Benzidinsulfats und die alkalimetrische Bestimmung des Benzidinchlorhydrats. Man löst 40 g des Chlorhydrats in 500 ccm Wasser und etwas Salzsäure, füllt auf 1 l auf und bestimmt den Titer gegen Natron- oder Barytlauge. Die zu untersuchende neutrale Lösung wird in einem 250 ccm-Gefäß auf 150 ccm verdünnt, auf dem Wasserbade erhitzt und mit einer überschüssigen Menge der Benzidinlösung gefällt. Nach dem Abkühlen wird bis zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt, filtriert und ein aliquoter Teil des Filtrats titriert. Die Differenz der jetzt verbrauchten Menge Alkali und der zur Neutralisation der verwendeten Benzidinlösung erforderlichen ist der gefällten Schwefelsäure äquivalent. — Nachweis von Ammoniumverbindungen. Das bequeme Verfahren (Z. 1906, **11**, 418.) wird für klinische und sanitäre Untersuchungen wertvoll werden. — Fällungsmittel für Kalium (nach Alvarez: Compt. rend. 1905, **140**, 1186). Das amino-β-naphtholsulfosaure Kalium ist wie das Fällungsmittel (das Natriumsalz) wenig beständig. — Probe auf Saccharose in Milchzucker (Z. 1907, **13**. 571). *G. Sonntag.*

Hans Aron: Eine einfache Methode zur Bestimmung des Calciums in organischen Substanzen. (Biochem. Zeitschrift 1907, **4**, 278—270. — Die Methode beruht darauf, daß man die organische Substanz in dem frischen oder getrockneten Untersuchungsmaterial in bekannter Weise mit Salpetersäure-Schwefelsäure zerstört, das Calcium, das man als Sulfat in der Lösung hat, als solches durch Alkohol abscheidet (Zeitschr. physiol. Chem. **37**, 115) und bestimmt. Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Methode ist, daß kein Barium und kein Strontium in der Substanz vor-

handen ist, da diese mitfallen würden und nach bekannten Verfahren vom Calcium getrennt werden müßten. Kieselsäure muß, wenn sie vorhanden ist, vor dem Fällen mit Alkohol abgeschieden werden. *Max Müller.*

Friedrich Goppelsroeder: Neue Kapillar- und kapillaranalytische Untersuchungen. (Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Basel 1907, **19**, Heft 2, Sonderabdruck S. 1—7.) — Die Filtrierpapiere des Handels verhalten sich bei den Kapillarversuchen sehr verschieden, die größte Steighöhe erzielte Verf. nicht mit aschenfreiem schwedischem Filtrierpapier, sondern mit der Sorte 598 von Schleicher und Schüll. Zum Schutze vor Luftbewegung, Staub etc. werden die Streifen unter Glaskästen oder Glasglocken entweder offen oder zwischen zwei Glaslinealen, von denen das eine zur direkten Ablesung der Steighöhe eine Millimeterskala tragen kann, aufgehängt. Die Streifen müssen in senkrechter Lage hängen, da die Steighöhe bezw. die Länge des durchtränkten Streifens bei einer Neigung erheblich vergrößert wird. Wenn die Streifen zwischen Glaslinealen liegen, so ist die Steighöhe auch von dem Druck abhängig, mit welchem die Lineale gegeneinander gepreßt werden. Bei offen hängenden Streifen ist die Steighöhe niedriger als bei zwischen Glaslinealen eingeschlossenen. Die Glaslineale dürfen nicht in die Flüssigkeit eintauchen, vielmehr muß der Papierstreifen etwa 4—6 cm vorstehen, sodaß zwischen der Eintauchgrenze und den Glaslinealen der Streifen auf eine Länge von etwa 1 cm frei in der Luft hängt. Die Eintauchzone soll etwa 3—5 cm betragen, eine Verkürzung derselben auf $^1/_2$ cm beeinflußt das Ergebnis merklich. In feuchten Fasern ist die Steighöhe größer als in trockenen. Bei vergleichenden Versuchen mit Pergamentpapier, Wolle, Seide, Leinen, Baumwolle und Filtrierpapier war der Unterschied am geringsten bei Pergamentpapier, am größten bei Wolle. In verdünnter Luft erhält man größere Steighöhen als bei gewöhnlichem Luftdruck. Eine vorbereitende Behandlung des Aufsaugematerials (Beizen oder dergl.) kann die Steighöhe beträchtlich vergrößern. Hat die erste Kapillaroperation nicht genügend scharfe Trennung der verschiedenen gelösten Körper ergeben, so kann man die Mischzonen mit Lösungsmitteln, wenn nötig nacheinander mit verschiedenen, ausziehen und die erhaltenen Auszüge wiederholt der Kapillarprüfung unterziehen, bis die vollständige Trennung der Mischungsbestandteile erreicht ist. *A. Scholl.*

Friedrich Goppelsroeder: Kapillarversuche mit wässerigen Lösungen anorganischer Salze. (Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Basel 1907, **19**, Heft 2, Sonderabdruck S. 48—52.) — Bei der Kapillarwanderung anorganischer Salze, nämlich der Sulfate von Kalium, Magnesium, Kupfer, Nickel, Natrium sowie von Jodkalium findet eine Zerlegung der Salze nicht statt. Eine Ausnahme bilden die Salze des Ammoniaks und der organischen Ammoniakbasen, da in diesen Fällen eine Violett- bis Rotfärbung mit Lackmuspapier erhalten wurde. Mit Ausnahme des Jodkaliums erniedrigten die genannten Salze in der Konzentration von $^1/_{10}$ Molekulargewicht in 1 l die Steighöhe der Lösung gegenüber Wasser um rund 17 % im Mittel. Die Minutensteighöhen sind bei den einzelnen Salzen anfänglich etwas verschieden, später aber untereinander fast gleich und erheblich geringer als die anfänglichen Minutensteighöhen. Sie betrugen von der 300. Minute an ungefähr 0,1 bis 0,3 mm. *A. Scholl.*

Herbert Hardy und **Bernard E. Richens:** Mitteilung über fraktionierte Wasserdampfdestillation (Analyst 1907, **32**, 197—202). — Die Verff. haben versucht, ob Mischungen wasserdampfflüchtiger Substanzen durch fraktionierte Wasserdampfdestillation getrennt werden können. Zu den Versuchen dienten Gemische von Limonen und Citral, Limonen und Eugenol, Cineol und Citral, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Essigsäure. Die Resultate der unter ver-

schiedenartigen Bedingungen angestellten Versuche sind graphisch dargestellt. Im allgemeinen wurde so verfahren, daß Mischungen gleicher Volumen der angewandten Substanzen mit Wasserdampf destilliert wurden; in den innerhalb einer bestimmten Zeit übergehenden Destillaten wurde das Öl vom Wasser getrennt, nachdem beider Volumen festgestellt war, dann wurde ersteres über wasserfreiem Chlorcalcium getrocknet. Die Versuche führten zu dem Ergebnis, daß die Wasserdampfdestillation in vielen Fällen bei Mischungen flüchtiger Flüssigkeiten eine vollständigere Zerlegung in die Komponenten bewirkt, als die gewöhnliche Destillation mit trockener Hitze. Bei Substanzen, die weit unter 100° sieden, ist sie jedoch nicht ausreichend. Der Einfluß von Siedeaufsätzen ist bei der Destillation mit Wasserdampf merklich geringer als bei Anwendung trockener Hitze. Die Destillationsgeschwindigkeit übt nur einen geringen Einfluß auf das Ergebnis aus, doch erhält man in vielen Fällen bei schnellerem Übertreiben das beste Ergebnis. Eine besonders gute Fraktionierung kann oft, wenn nicht immer, durch Wasserdampfdestillation unter vermindertem Druck erhalten werden.

C. A. Neufeld.

Josef Habermann: Über einige neue Laboratoriumsapparate. (Zeitschr. analyt. Chem. 1907, **46**, 574—581.) — 1. Über einen neuen Hilfsapparat zur Erzielung konstanter Temperaturen in Trockenschränken. Die Anwendung dieses Apparates setzt voraus, daß die Heizflüssigkeit des Dampftrockenschrankes nicht aus einem chemischen Individuum besteht, sondern ein homogenes Gemisch von mindestens zwei Flüssigkeiten mit entsprechend verschiedenen Siedepunkten sei; ein solches kann aus gewöhnlichem Amylalkohol und hochgradigem Spiritus hergestellt werden. Der Apparat (Fig. 5) setzt sich aus folgenden Teilen zusammen: 1. aus der ziemlich weiten, oben offenen, Glasröhre a, die unten in die engere Glasröhre b übergeht. An letzterer ist ein Zweiwegehahn d angebracht, mittels dessen entweder die Röhre a zum Sammelgefäß für die aus dem Kühler abtropfende Flüssigkeit gemacht wird, oder die in a angesammelte Flüssigkeit nach außen oder in das Siedegefäß abgelassen werden kann. 2. aus der Röhre c, welche das Innere des unter dem Hahne gelegenen Teiles der Röhre b mit dem Inneren des weiten Rohres a verbindet. Der Gebrauch des Apparates, der näher beschrieben ist, ist auch aus der Figur ersichtlich. Mit diesem Apparate konnte der Verf. bei Anwendung des genannten Flüssigkeitsgemisches Temperaturen von 83—123° erzielen und innerhalb dieser Grenzen für jede beliebige Höhe mit einer höchstens um 2° schwankenden Genauigkeit konstant erhalten. — 2. Über einen neuen Aufsatz für fraktionierte Destillation. Dieser Aufsatz besteht aus der Röhre a, welche mit ihrem oberen, weiteren Teil den Rückflußkühler c, c_1, e und f umschließt (Fig. 6). Der untere Teil dieser Röhre verengt sich zweimal und bildet bis zum Hahn g bei entsprechender Hahnstellung ein Sammelgefäß, an welchem eine Teilung nach Kubikzentimetern etc. angebracht werden kann. Der Hahn ist ein Zweiweghahn. Die seitliche Röhre b verbindet das Innere des unter dem Glashahne gelegenen Teiles mit dem oberen, den Rückflußkühler umhüllenden Teil der Röhre a. An dem oberen Teil der seitlichen Röhre b ist, zur Einführung eines Thermometers der Ansatz d angebracht, durch welchen auch Habermann'sche Metallkörperchen eingeschoben werden können;

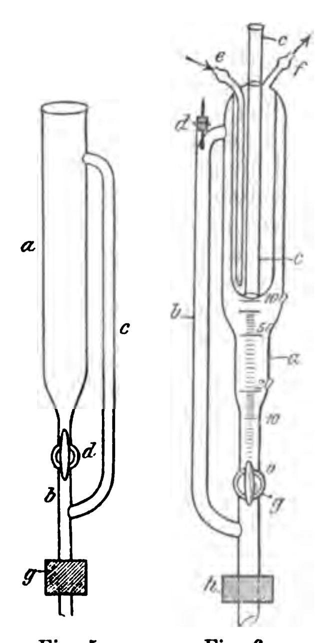


Fig. 5. Fig. 6.

dieser seitlichen Röhre kann auch die Form des Linnemann'schen Fraktionieraufsatzes gegeben werden. Beim Gebrauch wird dieser Fraktionieraufsatz mit dem Siedegefäß und der Kühler des Aufsatzes mit der Wasserleitung verbunden u. s. w. Jede Fraktion kann ohne Unterbrechung des Siedens durch entsprechende Hahnstellung in ein der Ausflußöffnung des Zweiweghahnes g vorgehaltenes Gefäß abgelassen werden. Bei entsprechender Abänderung der Form können mit dem Aufsatz Flüssigkeiten bis 180° bequem destilliert werden.

J. Schmidt: Ein neuer Destillierapparat mit Luftkühlung für Stickstoffbestimmungen. (Österr. Chem.-Ztg. 1907, 10, 266—267.)

E. B. Warren: Neuer Extraktionsapparat. (Chem. News 1906, 93, 228; Chem.-Ztg. 1906, 30, Rep. 186).

H. Göckel: Gummistopfen mit Asbestfüllung. (Chem.-Ztg. 1907, 31, 960.)

Forense Chemie.

K. Kof und **H. Haehn**: Ein interessanter Weg, um äußerst kleine Mengen Quecksilberchlorid nachzuweisen. (Arch. Pharm. 1907, **245**, 529 bis 533.) — Es wurde festgestellt, daß Quecksilberchloridlösung durch besondere Strahlung die photographische Platte beeinflußt, wodurch die geringsten Mengen davon nachweisbar sind. Bringt man z. B. einen Tropfen einer 0,01 %-igen Lösung, der 0,005 mg Merkurichlorid enthält, in die Grube eines mit konkavem Schliff versehenen Objektträgers, legt links und rechts von dem Tropfen zwei 2—3 mm dicke Glasstreifchen und auf diese eine hochempfindliche photographische Platte mit der Schichtseite nach unten, so wird, wenn nach 24-stündiger Exposition die Platte entwickelt wird, deutlich ein weißer Fleck als Bild des Tropfens darauf sichtbar. [Das dürfte doch wohl nur die Wirkung des Quecksilberchlorides als solchen und nicht besonderer Strahlen sein. — Ref.] *C. Mai.*

Hans Reckleben und **Georg Lockemann**: Über die Reinigung des Wasserstoffgases von seinem Arsengehalt. (Zeitschr. angew. Chem. 1908, **21**, 433—436.) — Um Wasserstoff von beigemengtem Arsenwasserstoff zu befreien, ist im Laboratorium eine gesättigte Kaliumpermanganatlösung am vorteilhaftesten zu verwenden. Auch Silbernitrat in 5—10%-iger Lösung kommt in Betracht; es hat den Vorteil, daß man an der Menge des Niederschlages ungefähr den Arsengehalt des Gases beurteilen kann. Quecksilberchloridlösung ist nur solange zuverlässig, als der entstehende Niederschlag noch weißgelblich aussieht. Als festes Reinigungsmittel ist in erster Linie Kupferoxyd zu empfehlen, das außer Arsenwasserstoff gleichzeitig viele andere Verunreinigungen entfernt. Auch Jod ist brauchbar. Für die technische Reinigung des Wasserstoffes würde ausschließlich Hypochlorit in Frage kommen. *C. Mai.*

Alfred C. Chapman: Die Bestimmung geringer Spuren von Arsen. — Die Unempfindlichkeit des Zinks. (Analyst 1907, **32**, 247—249). — W. Thomson (Mem. and Proceed. of the Manchester Lit. and Phil. Soc. 1906, **50**, 111) behandelt die Frage der Unempfindlichkeit des Zinkes und kritisiert die vom Verf. und Law erhaltenen Ergebnisse (Analyst 1906, **31**, 3) mit ihrer Methode zur Bestimmung geringer Spuren von Arsen. In Erwiderung auf diese Kritik weist der Verf. darauf hin, daß nach neueren Versuchen die Supertension des Cadmiums der des Bleies gleich ist; sie ist also höher als die des Zinkes, während die Supertension des mit Zink legierten Eisens weit niedriger ist; aus diesem Grunde hat der Verf. den Zusatz von Cadmiumsalz bei seinem Verfahren angewandt. Der Erfolg der „Empfindlichmachung" hängt in hohem Grade von der Vollständigkeit der Umkleidung der Zinkteilchen mit Cadmium ab. Der Verf. hat mit seinem Verfahren schon einige

Tausend Zinkproben empfindlich machen können; nur in einem einzigen Falle ist ihm dies bisher nicht gelungen. Die besten Ergebnisse scheint man zu erhalten, wenn man in das Entwickelungsgefäß etwa 4 g Cadmiumsulfat und 10—15 g Zink bringt. Hier und da finden sich Zinkproben im Handel, deren vollständige Umkleidung mit Cadmium Schwierigkeiten bereitet; um keine Zeit zu verlieren, sehe man gleich ganz von deren Verwendung ab. *C. A. Neufeld.*

Heinrich Struve: Zum Arsenik-Nachweis mit Hilfe des Marsh'schen Apparates. (Zeitschr. analyt. Chem. 1907, **46**, 761—764.) — Zur Entwickelung des Wasserstoffes werden das Zinkblech des Handels und verdünnte Schwefelsäure (9 : 1) benutzt. Nur in seltenen Fällen konnten in dem Zinkblech Spuren von Arsen nachgewiesen werden; es war immer frei von Schwefel, enthielt aber stets Spuren von Phosphor. Auch enthielt der entwickelte Wasserstoff Spuren von Kohlenwasserstoff. 15—20 g des in kleine Stückchen von 0,5 cm im Quadrat zerschnittenen Zinkbleches werden in einer zweihalsigen Woulf'schen Flasche von 250 ccm mit 20 ccm der Schwefelsäure zusammengebracht, die bei niederer Zimmertemperatur (+ 10°) in eine Schale mit warmem Wasser gestellt wird, wobei sich ein hinreichend starker Wasserstoffstrom entwickelt. Zusatz von Kupfersulfat oder Kupferspänen bewirkt zu rasche Wasserstoffentwickelung, da die auflösende Kraft der Schwefelsäure auf das Zink dadurch verdoppelt wird. Zwei Sorten Handels-Zinkblech enthielten Zink 98,04—98,58, Cadmium 0,09—0,79, Blei 0,89—0,97, Schwefel 0,02 [oben war es schwefelfrei — Ref.], Kohle 0,18 %, Phosphor Spuren. [Diese Angaben beweisen nur, daß solches Zink zum Arsennachweis eben unbrauchbar ist, was auch von vorneherein anzunehmen war. — Ref.] *C. Mai.*

R. Lochmann: Arsennachweis mit Hilfe von Sublimatlösung. (Zeitschr. Allgem. österr. Apoth.-Vereines 1907, **61**, 744—745.) — In ein Medizinglas gibt man einige Stückchen arsenfreies Zink, etwa 50 ccm Wasser und soviel arsenfreie Salzsäure, daß sich Wasserstoff entwickelt, den man durch eine im Stöpsel der Flasche sitzende, doppelt rechtwinkelig gebogene und am Ende zu einer Spitze ausgezogene Glasröhre in ein mit 5 %-iger wässeriger Quecksilberchloridlösung halb gefülltes Reagensglas leitet. Zur Entfernung allenfalls vorhandenen Schwefelwasserstoffes kann man eine mit Bleiessig beschickte Waschflasche zwischenschalten. Wenn sich nach ¼-stündigem Einleiten die Sublimatlösung nicht verändert hat, setzt man dem Inhalt der Gasentwickelungsflasche die zu prüfende Substanz zu; bei Anwesenheit von Arsen scheidet sich nach 10—20 Minuten ein feinflockiger, blaßgelber Niederschlag aus und es bildet sich je nach der Konzentration einfach, zweifach oder dreifach Quecksilberarsin:

$$AsH_3 + HgCl_2 = AsH_2HgCl + HCl$$
$$AsH_3 + 2HgCl_2 = AsH(HgCl)_2 + 2HCl$$
$$AsH_3 + 3HgCl_2 = As(HgCl)_3 + 3HCl.$$

Bei überschüssigem Quecksilberchlorid bildet sich aus $2AsH(HgCl)_2 + 8 HgCl_2 + 6H_2O = As_2O_3 + 6Hg_2Cl_2 + 8HCl + 3H_2O$. Die gelbe Farbe des Niederschlages verblaßt nach längerem Stehen; nach zwei Minuten kann man unter dem Mikroskop schon die Oktaeder des Arsentrioxydes erkennen und der Niederschlag färbt sich mit Ammoniak durch das entstandene Quecksilberchlorür schwarz. Wird die Quecksilberchloridlösung mit Salzsäure stark angesäuert, so entsteht sofort ein ei- bis rotgelber Niederschlag, der beim Stehen nicht verblaßt, da hierdurch die Bildung von Quecksilberchlorür verhindert wird; auch färbt sich eine frische Fällung auf Zusatz von Salzsäure tief citronengelb. Hierdurch ist in Fällungen, die durch gleichzeitiges Vorhandensein von Arsen- und Antimonwasserstoff entstehen, die Anwesenheit von Arsen festzustellen. Fällungen von Antimonwasserstoff in Quecksilber-

chloridlösung sind rein milchig weiß und werden auch durch Salzsäure nicht verändert, während sich Arsen bei sofortigem Salzsäurezusatz durch die citronengelbe Farbe verrät. *C. Mai.*

G. Romyn: Ein vielfacher Marsh-Apparat. (Zeitschr. chem. Apparatenk. 1908, **3**, 209—212.) — An Hand mehrerer Abbildungen wird eine Abänderung des Apparates nach Marsh beschrieben, der die gleichzeitige Ausführung von sechs Versuchen gestattet. In einer mit kaltem Wasser gefüllten Glaswanne stehen in schiefer Lage sechs dünnwandige Proberöhren von 40 ccm Inhalt, die mit doppelt durchbohrten Korken verschlossen sind. Durch die obere Bohrung geht ein bis zum Boden reichendes und hier von einer engen Proberöhre umgebenes Trichterrohr. Die andere Bohrung trägt die etwas über dem Stopfen zur Kugel aufgeblasene Gasableitungsröhre, an die sich mit Gummischlauch eine Trockenröhre und an diese die Glühröhre anschließt. Die sechs Röhren werden von einem besonderen Stativ mit Federklammern getragen. Der starkwandige, erweiterte Teil der Glühröhren liegt in einem Chamotte-Flammofen auf einem Eisendrahtnetze. Hinter diesem ruht der verjüngte Teil der Glühröhre in einer flachen Zinkrinne mit Glaswollenposter, das durch aus einem darüber hängenden Gefäß mit Heberrohr tropfendes Wasser gekühlt wird. Die Trockenröhren sind mit trockenem Natriumbromid gefüllt und beiderseits mit einem dünnen Bausch mit Bleiacetatlösung getränkter und wieder getrockneter Watte verschlossen. In jedes Entwickelungsgefäß kommen etwa 6 g Zink und eine Lösung von 250 mg Natriumbicarbonat in 10 ccm Wasser. Nach Entzündung des Ofens wird tropfenweise Schwefelsäure zugesetzt; letztere wird vorher mit dem doppelten Raumteil Wasser verdünnt, abgekühlt und davon 4 ccm mit 11 ccm Wasser vermischt. Darauf wird die zu untersuchende Flüssigkeit eingeführt. Bei richtigem Arbeiten muß man mit 0,1 mg Arsentrioxyd in 3—5 Minuten einen undurchsichtigen, die Röhre auf großer Strecke auskleidenden Spiegel erhalten. *C. Mai.*

Charles Robert Sanger und **Otis Fisher Black:** Die quantitative Bestimmung von Arsenik nach dem Verfahren von Gutzeit. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1907, **26**, 1115—1123). — Das Verfahren beruht darauf, daß die durch Arsenwasserstoff auf Quecksilberchloridpapier erzeugte Gelbfärbung verglichen wird mit ebensolchen Färbungen, die durch bekannte Arsenmengen erzeugt wurden. — Benutzt wird ein besonderes Papier (Zeichenpapier von Whatman), von dem ein qm etwa 160 g wiegt; es wird mit Lineal und scharfem Messer oder besser mit einer Schneidemaschine in Streifen von 4 mm Breite und 7 cm Länge geschnitten, mit 5%-iger Quecksilberchloridlösung getränkt, getrocknet und über Chlorcalcium aufbewahrt. — Der durch Abbildung erläuterte Apparat besteht aus einem weithalsigen Glase von 30 ccm, das mit doppelt durchbohrtem Kautschukstöpsel verschlossen ist. Durch die eine Bohrung geht eine bis zum Boden reichende und hier bis auf 1 mm verengte Trichterröhre von etwa 15 cm Länge; die andere Bohrung trägt die Ableitungsröhre, die im rechten Winkel seitlich, dann nach aufwärts und schließlich wieder horizontal gebogen ist. An sie schließt sich mit Kautschukstopfen ein Kugelrohr von 12 mm Kugeldurchmesser und 4 mm Rohrlichtweite. Die Kugel wird mit getrockneter Watte gefüllt und in die Röhre einer der oben beschriebenen Papierstreifen geschoben. — Zur Wasserstoffentwickelung dienen Salzsäure und gleichmäßig granuliertes Zink; von letzterem erwies sich die Marke „Bertha spelter“ als arsenfrei. 3 g des letzteren werden in die Flasche gebracht und 15 ccm Salzsäure durch den Trichter zugefügt; wenn nach 10 Minuten der Papierstreifen noch ungefärbt ist, kann die Reinheit der Reagenzien angenommen und die zu prüfende Flüssigkeit zugesetzt werden. Bei Anwesenheit von Arsen erscheint die Färbung des Papieres in wenigen Minuten und erreicht nach 30 Minuten ihr Maximum. — Zur Herstellung von Vergleichslösungen wird 1 g reines Arsentrioxyd in wenig Natronlauge gelöst und nach Ansäuerung mit Schwefel-

säure zum Liter aufgefüllt. Von dieser Lösung I werden 10 ccm auf ein Liter verdünnt Lösung II u. s. w. Die damit erhaltenen gefärbten Papierstreifen werden in Glasröhren eingeschlossen, die eine kleine Menge Phosphorpentoxyd unter einem Wattepropfen enthalten, worin sie die Farbe mehrere Monate lang unverändert behalten. Zur Entwickelung der Farbe werden die Streifen 2 Minuten in Salzsäure (1:1) bei 60° getaucht, mit laufendem Wasser gewaschen und getrocknet. Störende organische Substanzen, Salpetersäure, arsenzurückhaltende Metalle und Schwefelverbindungen dürfen nicht anwesend sein. Phosphite und Hypophosphite müssen vorher oxydiert werden. — Bei Gegenwart von Antimon kann Arsen wohl qualitativ erkannt, nicht aber quantitativ bestimmt werden, namentlich dann nicht, wenn die vorhandene Antimonmenge so groß ist, daß sie für sich allein beim Behandeln der Streifen mit Ammoniak eine der Arsenfärbung gleiche Schwärzung ergibt. — Wenn das Arsen in Form von Arsensäure vorliegt, so ist diese zuerst mit Schwefeldioxyd zu reduzieren. — Die Empfindlichkeitsgrenze des Verfahrens reicht bis 0,08 mg Arsentrioxyd; die Färbung der Streifen muß dazu aber mit Ammoniak oder Goldchlorid verstärkt werden. C. *Mai.*

T. F. Harvey: Bemerkung über die Bestimmung von Arsen durch die Gutzeit'sche Probe. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1907, **26**, 1226.) — Gegenüber den Ausführungen von C. R. Sanger und O. F. Black (vergl. vorstehendes Referat) weist Verf. darauf hin, daß er schon früher (Chem. and Drugg. 1905, 168) ein ähnliches Verfahren beschrieben und den Einfluß von Antimon-, Selen- und Tellurwasserstoff gezeigt habe. Zur Erzielung gleichmäßiger Feuchtigkeit des Wasserstoffes wurde das Durchstreichen durch einen mit Watte beschickten Turm empfohlen. Die Erzeugung der Flecken auf nur einer Seite des Papieres ist der beiderseitigen Färbung vorzuziehen. *C. Mai.*

A. Behre: Über Arsennachweis. (Pharm. Zentralh. 1908, **49**, 355—357.) — Der positive Ausfall der Probe nach Gutzeit kann niemals Beweiskraft haben; es muß stets eine Nachprüfung nach Marsh erfolgen. Bei der Prüfung von Mischungen von Schweinfurtergrün und Lithoponen waren nach Gutzeit noch 0,013 mg Arsentrioxyd nach 10 Minuten erkennbar, nach Marsh wurde mit 0,05 mg nach 20 Minuten ein deutlicher Spiegel erhalten. *C. Mai.*

Charles Robert Sanger und **James Andrew Gibson:** Die Bestimmung kleiner Mengen Antimon nach dem Verfahren von Berzelius-Marsh. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1907, **26**, 585—589.) — Durch Erhitzen eines Gemisches von Antimonwasserstoff und Wasserstoff auf 300° in einer Röhrenlänge von 2 cm ist es möglich, das Antimon völlig als solches abzuscheiden, wenn seine Menge nicht 0,1 mg übersteigt. — Der dazu benutzte, in Abbildung vorgeführte Apparat gleicht dem zur Erkennung von Arsen dienenden und besteht im wesentlichen aus einer einen konstanten Wasserstoffstrom liefernden Vorrichtung, zwei Reduktionsgefäßen und zwei Glühröhren zur gleichzeitigen Ausführung von zwei Versuchen. Zwischen Wasserstoffentwickler und Reduktionsgefäß ist eine mit Kupfersulfatlösung beschickte Waschflasche eingeschaltet. Die Reduktionsgefäße haben 60—75 ccm Fassung und besitzen Gummistopfen mit drei Bohrungen. Die erste davon trägt die bis zum Boden gehende Wasserstoffzuleitungsröhre; durch die zweite geht eine kleine Trichterröhre und durch die dritte die gleich unter dem Stopfen endigende Ableitungsröhre, an die sich ein Chlorcalciumrohr und weiter die Glühröhre anschließt. Letztere ist zu einer Kapillare von 4 mm Lichtweite ausgezogen, die in einer Länge von 3 cm über einem Bunsenbrenner mit Schornstein auf etwa 500° erhitzt wird. — In die Reduktionsgefäße kommen je 3—5 g Zink und 20 ccm Salzsäure 1:10. Der Wasserstoffentwickler wird mit verkupfertem Zink und verdünnter Schwefelsäure 1:8 beschickt. — Die Vergleichsröhren werden mit Brechweinsteinlösung von bekanntem Gehalt hergestellt und im Dunkeln aufbewahrt. Die Empfindlichkeitsgrenze ist bei etwa 0,001 mg. *C. Mai.*

Charles Robert Sanger und **Otis Fisher Black:** Die Bestimmung von Arsen im Urin. (Zeitschr. anorgan. Chem. 1907, **56**, 153—167.) — Das Verfahren beruht auf der Abscheidung des Arsens durch Destillation des Harnes mit Salzsäure und Weiterbehandlung nach Marsh oder Gutzeit. Zur Destillation dient ein durch Abbildung erläuterter Apparat, der im wesentlichen aus einem Fraktionierkolben von 300 ccm und einem daranschließenden abwärts gerichteten Kühler von 35 cm Mantellänge besteht. Der 20 cm lange Hals des Kolbens ist entweder mit Glasstopfen oder mit einer Glasbirne und darüber gezogenem Gummischlauch verschlossen. Das in halber Höhe angesetzte Seitenrohr von 20 cm Länge ist in der Mitte nach abwärts gebogen und geht durch einen Gummistopfen möglichst tief in den Kühler. Letzterer trägt unten mit Gummistopfen ein 15 cm langes Kugelrohr. — 200 ccm Harn werden in einer Porzellanschale auf 35 ccm eingedampft und in den Fraktionierkolben gebracht. Als Vorlage dient ein mit 25 ccm konzentrierter Salpetersäure beschickter Kolben, worin die Kugelröhre des Kühlers eben abgesperrt ist. Nach Einführung von 100 ccm kalter Salzsäure durch einen langen Trichter wird der Fraktionierkolben sogleich verschlossen, die Destillation mit kleiner Flamme begonnen und derart fortgesetzt, daß nach 30—40 Minuten etwa die Hälfte der Flüssigkeit übergegangen ist. Das mit weiteren 25 ccm Salpetersäure versetzte Destillat wird sodann auf ein kleines Volumen eingedampft, nach Zusatz von 3—5 ccm Schwefelsäure alle Salpetersäure verjagt, nochmals einige Tropfen von letzterer zugegeben und das Erhitzen fortgesetzt, bis nur ein kleiner farbloser Rückstand von Schwefelsäure verbleibt, der nach dem Verdünnen mit Wasser auf etwa 25 ccm nach dem Verfahren von Marsh oder Gutzeit weiterbehandelt wird; die Arsenmenge wird nach Vergleichsspiegeln oder -flecken geschätzt. — Das zur Wasserstoffentwickelung benutzte, unter dem Namen „Bertha Spelter" bekannte Zink der New Jersey Zink Co in New-York war arsenfrei. Zur Aktivierung wurde in das Entwickelungsgefäß ein dessen Boden fast bedeckendes dünnes Platinblech gebracht. — [Den Verff. wäre das Studium der neueren Literatur über diesen Gegenstand anzuraten. Sie würden dann finden, daß sie weder etwas Neues sagen, noch daß man Arsen auf diese Weise bestimmen, sondern nur erkennen kann — Ref.] *C. Mai.*

Friedrich Goppelsroeder: Kapillaranalytische Prüfung von wässerigen Alkaloidsalzlösungen. (Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Basel 1907, **19**, Heft 2, Sonderabdruck S. 7—15.) — Aus den 24-stündigen mit 3 cm tief in verschieden stark verdünnte wässerige Alkaloidsalzlösungen eintauchenden, mit Glasglocke überdeckten Filtrierpapierstreifen angestellten Versuchen geht die hohe Empfindlichkeit der Kapillaranalyse hervor. Wenn es sich nicht um farbige, sondern farblose Kapillarzonen handelt, so können bei Verdünnungen, bei welchen die mit den einzelnen Reagenzien in gewöhnlicher Weise angestellten Prüfungen versagen, auf den Kapillarstreifen noch deutliche Reaktionen erhalten werden. Auch die Spektralanalyse kann zu Hilfe gezogen werden. Wird z. B. der mit schwefelsäurehaltigem Wasser erhaltene Auszug einer Strychnin enthaltenden Kapillarzone mit einigen Tropfen Bichromatlösung bis zur Gelbfärbung versetzt, wodurch ein Niederschlag von Strychninchromat entsteht, so gibt dieser mit konzentrierter Schwefelsäure eine vorübergehend blaue bis blauviolette Lösung, welche das ganze Spektrum bis auf Rot verdunkelt. Eine mit Ammoniak versetzte Lösung von Chinin in Chlorwasser läßt nur grünes Licht durch, eine Lösung von Chinin in Chlorwasser, welche zuerst mit Ferrocyankalium und dann mit Ammoniak versetzt ist, gibt einen Chloroformauszug, welcher im Grün und Gelb ein breites Absorptionsband zeigt. Veratrin, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, absorbiert das ganze Spektrum bis auf Rot und Orange und gibt bei genügender Verdünnung ein Band in Grün zwischen D und b. Chemisch konnte beispielsweise Strychninchlorhydrat mittels Bichromat und Schwefel-

säure in der Verdünnung 1 : 1600000 und mittels Ferricyankaliumlösung in der Verdünnung 1 : 100000 nachgewiesen werden. Strychnin und Brucin konnten auch in sehr verdünnten Lösungen nebeneinander nachgewiesen werden mittels Bichromatschwefelsäure, konzentrierter Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasser. In ähnlicher Weise wies Verf. nach: Morphin mittels Eisenchlorürs (Nachweisgrenze 1 : 3000000), ammoniakalischer Kupfersulfatlösung, Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. und einer Mischung von Schwefel- und Salzsäure; Codein mittels heißer konzentrierter Schwefelsäure, kalter konzentrierter Schwefelsäure und Eisenchlorürlösung (Nachweisgrenze 1 : 3000000); Thebain mittels konzentrierter Schwefelsäure und mit Chlorwasser und Ammoniak (1 : 25000); Narcein mittels stark verdünnter alkoholischer Jodlösung (1 : 3000000); Stovain mittels alkoholischer durch Wasser verdünnter Jodlösung (1 : 5000000); Cocain mittels alkoholischer Jodlösung und mit Kaliumpermanganatlösung (1 : 3000000). *A. Scholl.*

Josef Habermann: Über eine Verbesserung des Mitscherlichschen Apparates zur Prüfung auf Phosphor in Vergiftungsfällen. (Zeitschr. analyt. Chem. 1907, **46**, 580—581.). — Diese Verbesserung (vergl. Fig. 7) hat den Zweck, den bei Beginn der Destillation auftretenden außerordentlich unangenehmen Geruch zu beseitigen. Dazu wird der die zu untersuchende Probe enthaltende Kochkolben durch eine Verbindungsröhre c mit dem oberen Ende der Kühlröhre d des Liebig-Kühlers b verbunden. Letzterer ist bei a mit der Wasserleitung in Verbindung, während das Kühlwasser bei e den Kühler verläßt und nicht, wie gewöhnlich, in die Abflußröhre der Wasserleitung, sondern in die rechtwinklig gebogene Röhre f gelangt, welche einerseits durch einen Schlauch mit e, andererseits mittels eines einfach durchbohrten Pfropfens mit dem Zweigrohr g dicht verbunden ist. Das untere verjüngte Ende des letzteren mündet mittels Schlauches in den Abflußkanal. Der seitliche Ansatz i ist mit der rechtwinkeligen Röhre j und durch diese und den doppelt durchbohrten Pfropfen k mit der Vorlage C des Destillierapparates dicht verbunden. Die Wirkung dieser Anordnung besteht darin, daß die mit dem abtropfenden Destillat in die Vorlage C gelangenden übelriechenden Gase in das Zweigrohr g übertreten, in welches zugleich das Abflußkühlwasser gelangt; letzteres führt die übelriechenden Gase dem Kanal zu. *C. A. Neufeld.*

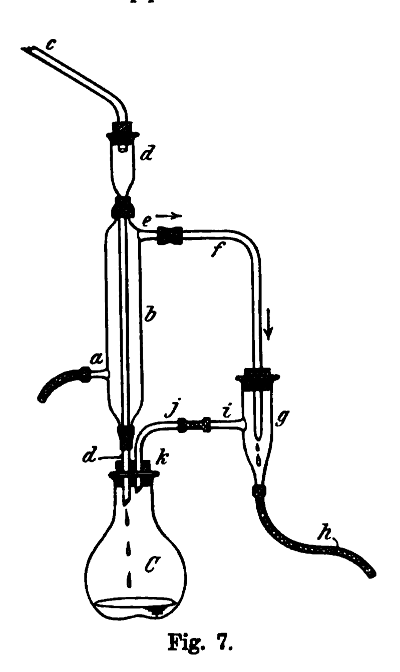


Fig. 7.

Edlefsen: Eine einfache Methode zum Nachweise von Morphin im Magen- und Darminhalt. (Münch. med. Wochenschr. 1908, **55**, 587—589.) — 5 ccm einer mit Malachitgrün mäßig stark gefärbten 0,5 %-igen wässerigen Jodsäurelösung wird mit einigen Tropfen Opiumtinktur oder Morphinchlorhydratlösung im Wasserbade erwärmt; nach kurzer Zeit hat sich die blaugrüne Farbe der Mischung in eine citronengelbe verwandelt. Auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak geht alsdann die Farbe in Dunkelbraun über, während die Flüssigkeit bei Abwesenheit von Morphin oder Anwesenheit eines anderen die Jodsäure reduzierenden Stoffes dabei farblos wird. — Magen- und Darminhalt kann man nach der Filtration so direkt auf Morphin prüfen, vorausgesetzt, daß er an sich nicht schon braun gefärbt ist. Andern-

falls isoliert man das Morphin zuerst nach Stas-Otto. Von dickflüssigem Magen- oder Darminhalt läßt man einen Teil von starkem weißem Löschkarton aufsaugen, läßt diesen trocknen, zieht ihn mit Wasser aus und benutzt diesen Auszug zur Reaktion. Ein Teil des trockenen Kartons läßt sich als Beweismittel aufbewahren.
C. Mai.

K. **Strzyzowski**: Über ein einfaches Veraschungsverfahren zur raschen Ermittelung von Arsen in Lebensmitteln und Tierobjekten. (Österr. Chem.-Ztg. 1907, **10**, 3—5.) — Vergl. Z. 1907, **13**, 275.

Der Spermanachweis durch Chemiker. (Zeitschr. öffentl. Chem. 1907, **13**, 283 -284.)

Mehle und Backwaren.

Chas. E. Wait: Studien über die Verdaulichkeit und den Nährwert von Leguminosen. (U. S. Dep. of Agric., Office of Exper. Stat. Bull. 187.) — Die Untersuchungen erstreckten sich auf verschiedene in den Vereinigten Staaten von Amerika gebräuchliche Leguminosenarten. Als Ergebnis der mit zahlreichen Tabellen ausgestatteten Monographie läßt sich sagen, daß die Leguminosen, die bei den Versuchen in verschiedener Zubereitung mit anderer Kost zusammen verzehrt wurden, etwas weniger vollständig verdaut werden als andere Nahrungsmittel. Während bei der übrigen Kost für sich durchschnittlich 91 % des Eiweißes, 95 % des Fettes und 98 % der Kohlenhydrate verdaut wurden, ergaben die verschiedenen Leguminosen als Durchschnitt eine Verdaulichkeit von 80 % für Eiweiß und 97 % für Kohlenhydrate. Diese Zahlen sind bei den verschiedenen Leguminosenarten gewissen Schwankungen unterworfen. Es ergeben sich bei derselben Art auch Unterschiede, je nachdem die Häute der Bohnen entfernt werden oder nicht; wenn die Cellulose möglichst vollständig beseitigt wird, scheint das Eiweiß der Bohnen nahezu vollständig verdaut zu werden. Jedenfalls bilden die Leguminosen in Anbetracht ihres Reichtums an Nährstoffen und ihrer hohen Verdaulichkeit und Resorbierbarkeit Nahrungsmittel von hohem Werte. Von den untersuchten Arten ist durch Wohlgeschmack, Nährwert und Verdaulichkeit besonders die in den Südstaaten verbreitete Cowpea (Vigna catjang) ausgezeichnet, deren Anbau Verf. besonders empfiehlt.
C. A. Neufeld.

G. Bertrand und **L. Rivkind**: Über die Verteilung des Vicianins und seiner Diastase in den Samen der Leguminosen. (Compt. rend. 1906, **143**, 970—972.) — Die Untersuchung von 60 Arten aus 40 Gattungen der Familie der Leguminosen ergab, dass die meisten eine Diastase (Emulsin) enthielten, die das von Bertrand (**Z.** 1908, **15**, 619) in den Samen von Vicia angustifolia gefundene Glykosid Vicianin zu spalten vermochte. Nur die Gattung Vicia enthielt das Glykosid Die Verteilung der beiden Stoffe in dieser Gattung ist sehr ungleichmäßig; in einem Falle, bei Vicia narbonensis ist weder Diastase noch Vicianin vorhanden. Vergl. die Arbeit der Verff. **Z.** 1908, **15**, 619.
G. Sonntag.

J. Bellier: Mikroskopischer Nachweis fremder Mehle im Getreidemehl, insbesondere von Reis- und Bohnenmehl. (Ann. Chim. analyt. 1907, **12**, 224—230.) — Bei den vielfachen Verfälschungen, denen die Mehle des Handels ausgesetzt sind, ist es wertvoll, ein Mittel zu deren Erkennung zu besitzen. Verf. hat ein Verfahren ausgearbeitet, nach dem man mit Leichtigkeit, z. B. im Weizenmehl Reis vermittels des Mikroskops nachweisen kann, und ebenso gut auch Leguminosenstärke. Er benutzt zu diesem Zwecke die Kalilauge, die ja bekanntlich die Eigenschaft hat, die Stärkekörner aufquellen zu lassen. Drei Lösungen verschiedener Konzentration dienen diesem Zwecke, nämlich 1. 5 g Kalihydrat in Stücken 15 ccm Glycerin (30°) und 85 ccm destilliertes Wasser; 2. 100 ccm des ersten Reagens und 5 ccm Glycerin; 3. 100 ccm des ersten Reagens und 300 ccm

Wasser. Die verschiedenen Mehle verhalten sich diesen drei Reagenzien gegenüber folgendermaßen: Reagens Nr. 1 greift den allergrößten Teil der Reisstärke nicht an, während alle übrigen Stärkearten nach 1—2 Stunden verquollen sind. Reagens Nr. 2 greift die Stärkekörner von Mais, Buchweizen und Hafer weniger leicht an als die der übrigen Stärkekörner, während das Reagens Nr. 3 die Schichtung bezw. Spaltung der Bohnen-, Roggen- und Weizenstärke deutlich hervortreten läßt. Es kann demnach Reismehl in anderen Mehlen durch das Reagens Nr. 1, Mais, Buchweizen und Hafermehl durch das Reagens Nr. 2 und Bohnenmehl durch das Reagens Nr. 3 mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen werden. Die Versuchsanordnung ist so, daß das zu untersuchende Mehlgemisch vorerst in einem Mörser durcheinandergerieben wird, bevor die Proben entnommen werden. Man kann auch die Rückstände von der Kleberbestimmung zweckmäßig zum Nachweis verwenden, doch muß die im Waschwasser suspendierte Stärke vor der Probenentnahme aufgewirbelt werden. Das trockene Mehl oder Stärkemehl wird zuerst mit dem Reagens Nr. 1 auf dem Objektträger benetzt, dann ein Deckglas darauf gelegt und sofort unter dem Mikroskop beobachtet. Die verwendete Menge braucht nicht sehr groß zu sein. Man sieht unter dem Mikroskop, wie die Weizenstärke immer durchscheinender wird, während die Reisstärke, die sich nicht verändert, immer mehr zum Vorschein kommt. Nach 24 Stunden ist keine Weizenstärke mehr sichtbar. *A. Behre.*

G. Gastine: Nachweis von Mais und Reis im Weizenmehl. (Annal. Chim. analyt. 1907, **12**, 427—429.) — Verf. protestiert gegen die ungünstige Beurteilung seines Verfahrens (**Z.** 1907, **14**, 420) durch Collin (**Z.** 1907, **14**, 717) und erklärt, daß Collin seine abfällige Kritik durch keinerlei Gründe belegt habe. *J. Tillmans.*

F. Schröder: Über den Nachweis und die quantitative Bestimmung von Reisspelzen in Futtermitteln. (Arb. a. d. Kaiserl. Ges.-Amte 1908, **28**, 213—224.) — Für den qualitativen Nachweis von Reisspelzen in Futtermitteln ist die Prüfung mit der Lupe nicht ausreichend, in zuverlässiger Weise kann er erbracht werden mit Hilfe des Mikroskops auf Grund des anatomischen Baues des Oberhautzellgewebes der Reisspelzen. Verf. bringt die Mikrophotogramme der Oberhautzellen der Reis-, Mais-, Gersten- und Haferspelzen neben denen der Weizen- und Roggenkleie. Ist die Anwesenheit von Reisspelzen — abgesehen von ganz vereinzelten Bruchstücken — nachgewiesen, so ist die Verfälschung des Futtermittels festgestellt, falls es sich nicht um Reisfuttermehl handelt, bei dem das gänzliche Fernhalten der Reisspelzen technisch nicht möglich ist. Die Güte eines Reisfuttermehles steht daher im umgekehrten Verhältnis zu seinem Gehalt an Reisspelzen. Für die Beurteilung eines Reisfuttermehles sowie zur Feststellung des Grades der Verfälschung anderer, mit Reisspelzen vermischter Futtermittel ist die quantitative Bestimmung der Reisspelzen notwendig. — Die Durchmusterung mikroskopischer Präparate kann nur angenäherte quantitative Ergebnisse liefern. Ein Vergleich der chemischen Zusammensetzung von Trockensubstanz und Asche der Reisspelzen mit derjenigen einiger Futtermittel ergibt, daß Reisspelzen sich durch einen sehr hohen Gehalt an Kieselsäure auszeichnen. Die aus einem Gewichtsteil Reisspelzen stammende Kieselsäuremenge ist etwa 300-mal so groß als die in dem gleichen Gewicht Weizenkleie enthaltene. Demnach ist zur quantitativen Bestimmung von Reisspelzen in Futtermitteln die Ermittelung des Kieselsäuregehaltes besonders geeignet. Zur Bestimmung der Kieselsäure werden 20 g Trockensubstanz bei niedriger Temperatur verascht, die Asche mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, der Rückstand auf dem Filter ausgewaschen, getrocknet, vom Filter abgelöst, das Filter verascht und Filterrückstand nebst Asche mit 20 ccm einer gesättigten Natriumcarbonatlösung, die 1 % Kaliumhydroxyd enthält, eine Stunde lang erhitzt. Hierdurch wird die aus den Spelzen stammende Kieselsäure gelöst, während sandige

Verunreinigungen zurückbleiben. Der Rückstand wird gesammelt, nochmals mit der Sodalösung behandelt und ausgewaschen. Die Filtrate werden mit dem salzsauren Filtrate vereinigt, erforderlichenfalls noch mit Salzsäure angesäuert und zur Trockne verdampft, in dem Trockenrückstand wird die Kieselsäure in üblicher Weise bestimmt. Zur Berechnung der Reisspelzenmenge aus der gefundenen Menge Kieselsäure ist noch der Aschengehalt der Reisspelzen und der mittlere Gehalt an Asche und Kieselsäure der betreffenden Futtermittel einzusetzen, die aus den Werken von König, Dietrich und E. Wolf entnommen werden. Sind g Gramm der verfälschten Kleie zur Untersuchung verwendet worden, bezeichnen x und y die darin enthaltenen Mengen von Kleie und Reisspelzen, a den Aschengehalt der Kleie, c dessen Kieselsäuregehalt, b den Aschengehalt der Reisspelzen, d dessen Kieselsäuregehalt und sind e Gramm Kieselsäure in der verfälschten Kleie ermittelt worden, so ist $x + y = g$ (1) und da x Teile Kleie $\frac{x \cdot a}{100}$ Teile Asche liefern und darin $\frac{x \cdot a}{100} \cdot \frac{c}{100}$ Teile Kieselsäure enthalten sind, ferner y Teile Reisspelzen $\frac{y \cdot b}{100}$ Teile Asche mit einem Kieselsäuregehalt von $\frac{y \cdot b}{100} \cdot \frac{d}{100}$ Teilen geben, so ergibt sich $\frac{x \cdot a}{100} \cdot \frac{c}{100} + \frac{y \cdot b}{100} \cdot \frac{d}{100} = e$ (2) und aus den beiden Gleichungen (1 und 2) $x = \frac{b. d. g. - 10000\,e}{b\,d - a\,c}$ (3) $y = g - \frac{b. d. g. - 10000\,e}{b\,d - a\,c}$ (4).

Sonntag.

H. Bischoff: Betrachtungen über das Soldatenbrot. (Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankh. 1908, **59**, 154—160.) — Das Soldatenbrot aus Roggenmehl mit 15 % Kleieauszug führt vielfach infolge des hohen Kleiegehaltes zu Gärungen und dadurch zu Reizungen des Darmkanals, auch Magenstörungen. Für die recht beträchtliche Zahl der Magenerkrankungen ist sehr wahrscheinlich zum Teil das ungewohnte Brot verantwortlich zu machen. Daneben ist die Ausnutzbarkeit eine ungünstige, die ebenfalls auf den hohen Kleiegehalt zurückzuführen ist. Ein erhöhter Kleieauszug würde daher mit einem Schlage das Soldatenbrot erheblich verbessern. Verf. berechnet nun, ob die Ernährung mit Brot, das mit 25 % Kleieauszug gebacken ist, wesentlich teurer zu stehen kommt und kommt zu dem Ergebnis, daß (unter Berücksichtigung der Ausnutzbarkeit der Nährstoffe nach Plagge und Lebbin) in 1000 kg Mehl mit 15 % Kleieauszug enthalten sind an ausnutzbaren Nährstoffen 44,937 kg Protein und 714,554 kg stickstofffreie Substanz; der Preis hierfür berechnet sich zu 177,27 Mk. In 1000 kg Mehl mit 25 % Kleieauszug sind enthalten 52,271 kg Protein und 778,02 kg stickstofffreie Substanz; der Preis hierfür ist 185,75 Mk. Somit werden für 1 Mk. bei Verwendung von Mehl mit 25 % Kleieauszug mehr Stickstoffsubstanz und mehr stickstofffreie Substanz erhalten, als wenn Mehl mit 15 % Kleieauszug verbacken wird. Entsprechend der besseren Ausnutzbarkeit wäre die Brotportion gegenüber der jetzt üblichen herabzusetzen, sodaß unter Zugrundelegung der genannten Preise der Mann täglich 712,5 g Brot (statt 750 g) und damit einen Zuwachs an ausnutzbaren Nährstoffen erhalten würde, bei Verabfolgung der gleichen Menge ausnutzbarer Nährstoffe 690 g, wobei der Aufwand für Mehl 3 % geringer werden würde als bisher. Für die Frage, ob von einer solchen Änderung des Soldatenbrotes ein Fortschritt in der Ernährung des Mannes zu erwarten ist, kommt in Betracht, daß sich die Bevölkerung fast im ganzen Reiche mehr und mehr von dem kleiereichen Brote abwendet. (Bei dem mehrfach mit viel Reklame auf den Markt gebrachten Brot aus ganzem Korn kann der hohe Gehalt an Stickstoffsubstanz wegen der ganz minderwertigen Ausnutzung nicht als Grundlage für die Einschätzung des Nährwertes dienen.) Die Gewöhnung an das Soldatenbrot wird daher immer schwieriger werden.

Das Brot spielt auch bei der Ernährung des Soldaten für die Eiweißzufuhr nur eine untergeordnete Rolle, andererseits ist die Ausnutzung der Kohlehydrate in kleiereichen Broten schlechter als in kleiearmen. Verf. zieht den Schluß, daß es ökonomischer und auch zweckdienlicher sein würde, zur Herstellung von Soldatenbrot Mehl zu verwenden, das besser von Kleie befreit ist, als dies bisher üblich ist. *G. Sonntag.*

Iván Rözsényi: Die Bestimmung der Kartoffel im Brot. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 559—561.) — Fremde Mehlsorten oder ein Zusatz von Kartoffeln können im Brote wegen der Veränderungen, welche die Gewebselemente dieser Stoffe beim Backen erleiden, mikroskopisch nur schwer nachgewiesen werden. Für den chemischen Nachweis von Kartoffeln ist die Ermittelung der allgemeinen Zusammensetzung wertlos, wohl aber die genaue Aschenanalyse. Die Weizenasche enthält neben viel Phosphorsäure weniger Alkali als die Kartoffelasche, letztere dagegen weniger Säuren. Die Weizenasche enthält daher nur sehr wenig Kohlensäure, ihre Lösung ist neutral oder sehr schwach alkalisch, während die Asche der Kartoffeln eine erheblich höhere Alkalität besitzt, sodaß z. B. auf 100 g Trockensubstanz berechnet die Alkalität zu 30,11 ccm, 28,02 ccm, 27,38 ccm und 27,90 ccm Normalsäure gefunden wurde. Wird aber Weizenmehl bei Anwesenheit von Kochsalz verascht, so besitzt auch die reine Weizenasche eine beträchtliche Alkalität, da die Asche Dialkaliphosphat enthält, welches sich beim Glühen mit Kochsalz unter Salzsäureverlust umsetzt. Das hierbei entstehende Trialkaliphosphat wirkt aber auf Phenolphtalein alkalisch. Diese Fehlerquelle beseitigt Verf. durch Zusatz einer gewogenen Menge Magnesia oder Magnesiumacetat zu dem Mehle bezw. Brote vor dem Veraschen. Er konnte so aus der Aschenalkalität den Kartoffelzusatz fast genau der Wirklichkeit entsprechend berechnen. Verf. weist aber darauf hin, daß für die Praxis noch zu wenig Zahlen für die Aschenalkalität der Kartoffeln vorliegen, so daß ein genauer Durchschnitts- bezw. Grenzwert noch nicht angegeben werden kann. Etwaige Verwendung von Backpulver würde die Aschenalkalität ebenfalls erhöhen, indessen wird ein solcher Zusatz einerseits bei Brot kaum zu befürchten sein, andererseits ist die Erhöhung der Alkalität in diesem Falle so bedeutend, daß ihre richtige Erklärung keine Schwierigkeit machen wird. *A. Scholl.*

W. F. A. Ermen: Die Prüfung von Handelsstärke. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1907, **26**, 501—504.) — Nach der herkömmlichen Methode werden Handelsstärken in der Weise miteinander verglichen, daß gleiche Gewichtsmengen der verschiedenen Proben mit gleichen Mengen Wasser gekocht werden, und daß der nach dem Erkalten resultierende Kleister durch Befühlen auf den Grad seiner Steifheit eingeschätzt wird. Selbstverständlich ist dieses Verfahren allzusehr subjektiven Einflüssen unterworfen und gibt keine absolut zuverlässigen Resultate. Nach verschiedenen Versuchen gelangte der Verf. zu folgendem Verfahren: Eine abgewogene Menge Stärke (1—5 g) wird mit 230 ccm kaltem Wasser mittels einer Spritzflasche in einen 250 ccm-Meßkolben gespült. Nachdem durch Schütteln eine gleichmäßige Suspension der Stärke im Wasser erzielt wurde, fügt man 15 ccm 10%-ige Natronlauge aus einer Bürette hinzu, füllt bis zur Marke mit Wasser auf und schüttelt ununterbrochen, bis die Lösung steif zu werden beginnt. Nachdem man sie noch über Nacht stehen gelassen hat, befindet sich die Stärke in einem Beharrungszustande; jetzt wird dann die Viskosität des Kleisters mit einem Redwood'schen Viskosimeter bestimmt. Wie zahlreiche Versuche ergaben, erhält man mit diesem Verfahren mit derselben Stärke immer dasselbe Ergebnis, während verschiedene Stärkearten oder verschiedene Qualitäten derselben Stärke immer deutlich verschiedene Ergebnisse liefern. Bei der Ausführung der Bestimmung sind folgende Punkte besonders zu beachten: 1. Die Volumina des Wassers und der Natronlauge müssen genau abgemessen werden. 2. Die Konzentration der Natronlauge muß immer gleich sein; sie wird durch Titration be-

stimmt, da schon sehr kleine Differenzen die Ergebnisse stark beeinflussen. 3. Alle Lösungen müssen bei derselben Temperatur verglichen werden. — Von den mitgeteilten Ergebnissen sei eines als Beispiel angeführt: Eine Lösung von 5 g Kartoffelstärke in 250 ccm zeigte eine Viskosität von 1345 Sekunden; 225 ccm dieser Lösung, die mit 25 ccm Wasser verdünnt wurden, also 4,5 g in 250 ccm enthielten, hatten nur die Viskosität 195. Beim Erwärmen einer Lösung nimmt die Viskosität regelmäßig ab, nimmt aber beim Abkühlen nicht wieder zu. *C. A. Neufeld.*

E. Parow: Das spezifische Gewicht verschiedener Stärkearten. (Zeitschr. Spiritusind. 1906, **30**, 432.) — Verf. hat die in der Literatur vorhandenen verschiedenen Angaben über das spezifische Gewicht der Stärkearten nachgeprüft und durch genaue Beachtung der Temperatur und des Wassergehaltes vervollständigt. Die Untersuchungen wurden mit lufttrockener und wasserfreier Stärke in Wasser und Toluol bei 17,5° C mittels des Pyknometers ausgeführt. Die auf Wasser von 17,5° bezogenen Mittel-Ergebnisse für die spezifischen Gewichte zeigt folgende Tabelle:

Bezeichnung	Wasserfreie Stärke		Wasserhaltige Stärke			
			in Wasser		in Toluol	
	in Wasser	in Toluol	Wassergehalt %	Spezif. Gewicht	Wassergehalt %	Spezif. Gewicht
Kartoffelstärke	1,648	1,513	18,72 19,35 20,14	1,463 1,436 1,453	15,03	1,361
Weizenstärke	1,629	1,502	13,38 13,80 14,60	1,515 1,496 1,492	13,90	1,365
Maisstärke	1,623	1,499	11,06 12,88 14,36	1,522 1,504 1,490	12,60	1,378
Reisstärke	1,620	1,504	11,92 13,10 14,14	1,514 1,500 1,501	14,03	1,360

A. Scholl.

G. Bertrand: Vicianin, ein neues Blausäureglykosid aus dem Samen der Wicke. (Compt. rend. 1906, **143**, 832—834; Chem. Zentrbl. 1907, I, 282.) — Vergl. Z. 1908, **15**, 619.

W. Bremer: Neuer Apparat zur schellen Bestimmung der Trockensubstanz im Weizenkleber. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 1099.) — Vergl. Z. 1907, **14**, 682.

J. F. Hoffmann: Wasserbestimmung im Mehl. (Zeitschr. Spiritusind. 1907, **30**, 520.)

J. Gram: Bestimmung von mineralischen Verunreinigungen in Futtermehlen mittels Tetrachlorkohlenstoffs. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 350.)

Konservierungsmittel.

H. Kreis: Kochsalz. (Bericht des Kantonalen chemischen Laboratoriums Basel-Stadt 1907, 29 und 54—55.) — Der Wassergehalt von acht, von verschiedenen Trocknungsoperationen herrührenden Proben Tafelsalz bewegte sich zwischen 0,08 bis 0,19 %. — Steinsalz, Siedesalz und Vakuumsalz in fein gemahlenem Zustande lassen

sich durch das Mikroskop bei etwa fünfzigfacher Vergrößerung voneinander unterscheiden. Bei Gemischen versagt aber das mikroskopische Verfahren; höchstens könnte man wegen seines gleichförmigen Aussehens noch einen größeren Zusatz von Vakuumsalz erkennen. *C. Mai.*

R. J. Manning und **W. R. Lang**: Die Bestimmung der Borsäure und Borate in Nahrungsmitteln und Handelsprodukten. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1907, **26**, 803—804.) — Die Verff. haben ihr Verfahren, welches auf der Trennung der Borsäure als Trimethylester und ihre gewichtsanalytische Bestimmung als Bariumsalz beruht (Z. 1907, **14**, 310), für die Bestimmung der Borsäure in Milch, Alkohol und Kochsalz ausgearbeitet. In der Milch wird im allgemeinen nach dem genannten Verfahren gearbeitet; indessen zerlegt der hohe Wassergehalt der Milch den Trimethylester in Borsäure und Alkohol, wobei die Borsäure nur bei sehr hoher Temperatur überdestilliert. Dies wird durch Zusatz von genügend viel Schwefelsäure verhindert; man versetzt daher 300 ccm Milch mit mindestens 70 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Nach halbstündigem Destillieren behandelt man das Destillat mit einigen Tropfen einer konzentrierten Chlorbariumlösung; eine dabei entstehende Abscheidung von Bariumoleat wird abfiltriert. Dann wird das Destillat mit frisch bereiteter Natronlauge gegen Phenolphthalein titriert, wobei darauf zu achten ist, daß der Neutralisationspunkt nicht überschritten wird. Der Niederschlag von Bariumborat wird durch ein tariertes Filter filtriert, sorgfältig mit Alkohol gewaschen, bei 110° getrocknet und gewogen. Mit diesem Verfahren kann bis zu 0,1 % Borsäure noch mit Genauigkeit festgestellt werden. — Verfahren II: Statt die Borsäure aus dem Destillat auszufällen, verdünnt man letzteres mit Wasser auf 1 Liter, neutralisiert je 100 ccm hiervon mit $^1/_{10}$ N.-Kalilauge gegen Phenolphthalein, setzt etwa 30 ccm Glycerin hinzu und titriert bis zur bleibenden Rosafärbung. — Verfahren III: Die Milch wird eingedampft und verascht; die Asche wird mit Wasser behandelt und in Gegenwart von Glycerin gegen Phenolphthalein mit Kalilauge titriert. Dieses Verfahren ist noch nicht genügend ausgearbeitet. — Bestimmung von Boraten in Methylalkohol. 300 ccm Methylalkohol und 25 ccm konz. Schwefelsäure werden destilliert bis die Temperatur auf 75° steigt; dann wird die Borverbindung mit Bariumchlorid gefällt und wie oben gewogen. In 1 l Methylalkohol wurde auf diese Weise 0,0183 g Borsäure in Form irgendwelcher Verbindung gefunden. — Verfahren II: Das Destillat wird auf ein bestimmtes Volumen verdünnt, meist 500 ccm, wovon je 100 ccm mit $^1/_{10}$ N.-Kalilauge gegen Phenolphthalein titriert werden. In 1 l Methylalkohol wurden so 0,016 g Borsäure gefunden. — Bestimmung von Boraten in Kochsalz. Eine bestimmte Menge, am besten 5 g Salz werden in der nötigen Menge konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit 300 ccm Methylalkohol destilliert u. s. w. In 100 g Kochsalz wurden mit diesem Verfahren 0,88 g Borsäure als Borat bestimmt. Verfahren II, bestehend wie oben in der Titration mit $^1/_{10}$ N.-Kalilauge, ergab 0,874 g Borsäure in 100 g Kochsalz. *C. A. Neufeld.*

W. Kerp: Über schweflige Säure in Nahrungsmitteln. (Vortrag, gehalten auf dem 14. internationalen Kongreß für Hygiene und Demographie zu Berlin; Chem.-Ztg. 1907, **31**, 1059—1062.) — In diesem Vortrage wurde über die früher veröffentlichten Ergebnisse (Z. 1904, 8, 213 u. 221) und einige neuere Untersuchungen des Verhaltens der gebundenen schwefligen Säuren bei Gegenwart von überschüssigem Aldehyd oder Zucker, bei Körpertemperatur und bei Gegenwart von Salzsäure berichtet, Bedingungen, die für den Genuß der schwefligen Säure in Nahrungsmitteln und bei ihrer Wirkung auf den Organismus zu berücksichtigen sind. Zusatz von Acetaldehyd setzt den Zerfall des acetaldehydschwefligsauren Natriums stark, etwa auf den 6. bis 8. Teil, herab; dagegen ist die Wirkung überschüssiger Glykose auf den Zerfall des glykoseschwefligsauren Natriums so gering, daß er außer Betracht bleiben kann. Bei

Körpertemperatur (37,5°) ist der Komplexzerfall des acetaldehydschwefligsauren Natriums etwa dreimal größer als bei 20°, bei der Glykoseverbindung ist auch dieser Einfluß außerordentlich gering. Lösungen der freien aldehydschwefligen Säuren (Lösungen der Salze in äquivalenter Menge wässeriger Salzsäure) zeigten, daß der Zerfall der acetaldehyd-, benzaldehyd- und acetonschwefligen Säuren etwa 1,5 mal größer war, als der der Natriumsalze, mit Ausnahme der glykoseschwefligen Säure, wo die Differenz verschwindend gering ist. Bei diesen Untersuchungen wurde die auffallende Beobachtung gemacht, daß die Geschwindigkeit des Zerfalls der sauren Lösungen der gebundenen schwefligen Säuren ganz außerordentlich verlangsamt ist, eine Erscheinung die bei der glykoseschwefligen Säure in unverhältnismäßig hohem Grade hervortritt. Der enge Zusammenhang zwischen dem chemischen Verhalten der komplexen schwefligen Säuren und ihrer pharmakologischen Wirksamkeit kommt nun auch bei der durch Salzsäure bewirkten Verzögerung ihres Komplexzerfalles im pharmakologischen Versuch zum Ausdruck. Glykoseschwefligsaures Natrium ist in rein wässeriger Lösung für Kaninchen tödlich in einer Dosis von 2,6 g pro kg Körpergewicht; wendet man jedoch das Salz in der äquivalenten Menge Salzsäure gelöst an, so tritt die Vergiftung selbst bei höheren Gaben erheblich später ein; in 4 von 8 Fällen konnten die Tiere sogar dauernd am Leben erhalten werden, in den übrigen wurde eine Verzögerung des Todes um 31 bis 171 Minuten festgestellt. Die Giftigkeit des glykoseschwefligsauren Natriums wird daher in saurer Lösung auf die Giftigkeit des neutralen Natriumsulfits herabgesetzt. Für die pharmakologische Beurteilung der schwefligen Säure in Nahrungsmitteln ergibt sich also, daß ihre Wirksamkeit nicht nur von den Nahrungsmitteln abhängig ist, sondern auch von den Bedingungen, unter denen sie in diesen Nahrungsmitteln genossen wird. *G. Sonntag.*

Harry S. Reed: Der Nachweis und die Bestimmung von Benzoesäure in Würzen, Früchten und Obstsäften. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1907, **29**, 1626—1629.) — Zum Nachweise der Benzoesäure werden 100 g der Probe mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und wiederholt erschöpfend mit Chloroform extrahiert. Der Chloroformextrakt wird jedesmal mittels Scheidetrichters von der wässerigen Lösung abgeschieden; die letzten Spuren werden durch Zentrifugieren getrennt. Eine sorgfältige Extraktion ist für die qualitative und quantitative Bestimmung von Wichtigkeit. Der Chloroformextrakt wird in das Gefäß A (Figur 8) gebracht (A faßt 50 ccm, B halbgefüllt 12 ccm) und dieses mit der Saugpumpe verbunden, wobei das Chloroform verdunstet. Ist dies geschehen, wird A im Exsikkator völlig getrocknet, dann wieder mit B verbunden und bis zum Halse a des Trichters in ein Sandbad getaucht. Die Saugpumpe wird jetzt durch den Gummischlauch b mit B verbunden, welches ungefähr N.-Natronlauge enthält. Das Sandbad wird allmählich auf 145° erhitzt, einige Minuten bei dieser Temperatur gehalten und dann die Temperatur auf 260° gesteigert. Hierbei sublimiert die Benzoesäure und wird in B als Natriumbenzoat zurückgehalten. Die wässerige Lösung von Natriumbenzoat wird jetzt aus B in einen Scheidetrichter übergeführt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Chloroform ausge-

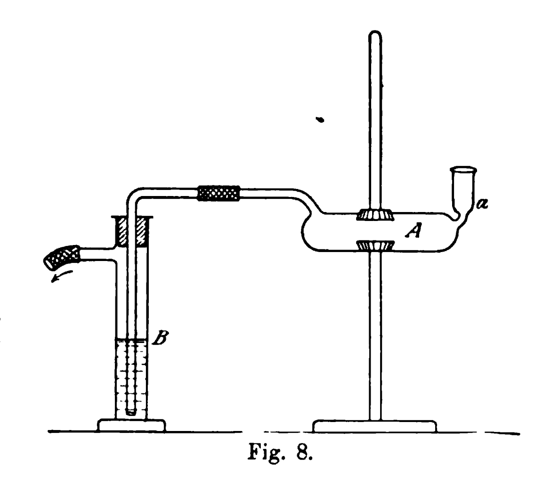


Fig. 8.

schüttelt. Die Chloroformlösung wird in einer Porzellanschale, nachdem sie mit alkoholischer Kalilauge alkalisch gemacht wurde, abgedampft, im Rückstande wird auf Benzoesäure geprüft. Hierzu dient folgende Abänderung von Mohler's Probe: Ohne weiteren Zusatz von Wasser zersetzt man den Rückstand direkt mit konzentrierter Schwefelsäure, wobei man bis zum Auftreten weißer Dämpfe auf offener Flamme erhitzt. Die hierbei gebildete Sulfobenzoesäure wird mit wenig Kalisalpeter zu m-Dinitrobenzoesäure oxydiert. Die sauere Lösung der letzteren wird nach dem Abkühlen mit Wasser verdünnt, mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Schwefelwasserstoff reduziert. Die Anwesenheit geringster Mengen des hierbei gebildeten Ammoniumsalzes der m-Diamidobenzoesäure gibt sich durch eine deutlich erkennbare kirschrote Färbung kund. Die quantitative Bestimmung der Benzoesäure beruht darauf, daß diese durch Chloroform in Gegenwart anderer organischer Säuren wie Äpfel-, Wein-, Oxalsäure usw., in wässeriger Lösung sehr erschöpfend extrahiert wird und daß das Calciumsalz der Benzoesäure weit leichter löslich in kaltem Wasser ist als die Calciumsalze der genannten Säuren. Man verfährt wie bei der qualitativen Prüfung. Der Chloroformextrakt der wässerigen Lösung des Natriumbenzoats im Gefäß B des Apparates läßt man in einem Becherglase verdampfen und setzt zum Rückstande 25 ccm Kalkmilch, die 0,0145 g Calcium in 1 ccm enthält und durch Einwirkung von Wasser auf metallisches Calcium gewonnen wird. Zugleich werden 25 ccm derselben Kalkmilch in einem Becherglase als blinder Versuch angesetzt und in allem genau so behandelt (besonders bezüglich der zugesetzten Wassermengen) wie die Probe. Letztere wird nach Zusatz der Kalkmilch zur Trockne verdampft, hierbei werden die Kalksalze der vorhandenen organischen Säuren gebildet. Der Rückstand wird mit 25 ccm Wasser aufgenommen, filtriert und mit 15 ccm Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wird in einer Platinschale auf dem Wasserbade eingetrocknet und der Rückstand, der nur Calciumbenzoat und -carbonat enthält, auf dem Gebläse geglüht. Das so gebildete Calciumoxyd wird in 2 ccm $^2/_1$ N.-Salzsäure gelöst und mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge gegen Phenolphtalein zurücktitriert. Die in gleicher Weise beim blinden Versuche erhaltene Menge Calcium wird vom Resultat abgezogen und die Differenz auf Benzoesäure berechnet. Die Resultate sind sehr genau; allerdings ist das Verfahren zeitraubend. *C. A. Neufeld.*

A. Hilemann: Jodometrische Fluorbestimmung. (Am. J. Science Silliman 1906, **22**, 383—384; Chem. Zentralbl. 1907, I, 302—303.) — Der Versuch einer jodometrischen Bestimmung der Kieselfluorwasserstoffsäure ergab, daß die Reaktion der Kieselfluorwasserstoffsäure mit Kaliumjodat in der Kälte unvollständig bleibt, aber durch Erhitzen zu Ende geführt werden kann, wobei das Reaktionsgefäß mit einem mit Jodkaliumlösung beschickten Absorptionsrohr verbunden werden muß. Die gefundenen Werte sind etwas zu niedrig, sodaß das acidimetrische Verfahren im allgemeinen vorzuziehen ist. *G. Sonntag.*

F. Russ und **B. Larsen:** Zur Kenntnis der quantitativen Bestimmung von Formaldehyd. (Mitteil. d. Technol. Gew.-Mus. Wien 1906, 85; Chem.-Ztg. 1906, **30**, Rep. 195.) — Die jodometrische Methode nach Romijn, das Ammoniakverfahren nach Legler und das Sulfitverfahren nach Lemme ergeben bei reinem Formaldehyd übereinstimmende Resultate. Bei Handelsaldehyd ist die Einhaltung bestimmter Konzentrationen erforderlich. *G. Sonntag.*

G. Perrier: Über die Gegenwart von Formol in gewissen Nahrungsmitteln. (Compt. rend. 1906, **143**, 600—603.) — Verf. hat nach seinem Verfahren (**Z.** 1906, **11**, 543) sterilisierte Apfelmoste, die nach dem Trillat'schen Verfahren geprüft, keine Reaktion auf Formaldehyd gaben, nach der von Voisenet ange-

gebenen Methode (Z. 1907, **13**, 298) untersucht und sehr geringe Mengen (im Mittel 0,25 mg in 100 g) Formaldehyd nachweisen können. In Frankreich dürfen nach Ministerialerlassen Nahrungsmittel keinen Formaldehyd enthalten. Da aber neuere Untersuchungen das konstante Vorkommen von Formaldehyd in der Luft und in den Verbrennungsprodukten besonders des Holzes erwiesen haben, so kann das unbedingte Verbot nicht mehr aufrecht erhalten werden. Verf. hat in geräucherten Bücklingen 0,3—2,0 mg, Würstchen 0,4—2,5 mg, Schinken 0,03—1,2, Leberwurst 0,4—2,6 mg, Mettwurst 0,04—0,6 mg, Schweinebrust 0,5—2,1 mg Formaldehyd gefunden und empfiehlt daher, für den zulässigen Gehalt von Nahrungsmitteln an Formaldehyd eine Maximalgrenze gesetzlich festzusetzen. *G. Sonntag.*

A. Beythien, H. Hempel und **R. Hennicke:** Konservesalze. (Pharm. Zentralh. 1908, **49**, 328.) — Hydrin-Konservesalz enthielt 68,5 % Natriumchlorid neben Natriumbenzoat und wenig Salpeter. — Universalpökelsalz enthielt 37,58 % Natriumchlorid und 34,81 % Salpeter. *C. Mai.*

G. Kappeller und **W. Theopold:** Curtin. (Bericht des Nahrungsmittel-Untersuchungsamtes Magdeburg 1907, 22.) — Ein so bezeichnetes Konservierungsmittel bestand aus Natriumbenzoat, -phosphat, -chlorid, Saccharose und einem Aluminiumsalz. *C. Mai.*

Trink- und Gebrauchswasser.

Kruse: Beiträge zur Hygiene des Wassers. (Zeitschr. Hygiene und Inf.-Krankh. 1908, **59**, 6—94.) — In 8 einzelnen Abhandlungen stellt Verf. eine Reihe von Erfahrungen und Untersuchungen zusammen. — I. Ein einfacher „Taucher" zur Entnahme von Wasser. Die Vorrichtung besteht aus einem dickwandigen, unten durch eingeschmolzene Schrotkörner beschwerten Reagensglas, das durch einen eingeschliffenen Glasstöpsel geschlossen ist. Der Glasstöpsel ist unten offen und bauchig aufgeblasen und oben ein kurzes nach innen gerichtetes Glasrohr eingeschmolzen. Wird der Taucher mit dem Stöpsel geschlossen im Wasser hinabgelassen, so dringt es tropfenweise aber regelmäßig ein, es kann damit Wasser aus der Tiefe des Wasserbeckens ohne wesentliche Beimischung von Oberflächenwasser erhalten werden. — II. Beobachtungen bei Keimprüfung von Grundwässern. In zwei Fällen, in denen die Bodenbeschaffenheit allen Anforderungen zu genügen schienen, enthielt das in 6 m Tiefe mit Schlagbrunnen gewonnene Wasser recht viele Keime. Eine Wiederholung des Versuchs änderte daran nichts, in dem einen Falle auch nicht die Anwendung des Neisser'schen Verfahrens, das auf der Entkeimung von frisch angelegten Borlöchern durch Einleiten von gespanntem Dampf beruht, vom Verf. aber auch schon früher in mehreren Fällen ohne Erfolg angewandt worden ist. Es blieb nichts übrig, als anzunehmen, dass das Grundwasser wirklich in dieser Tiefe noch keimhaltig war. In dem einen Falle war durch Eintreiben des Schlagbrunnens, um einen weiteren Meter keimfreies Wasser zu bekommen und auch im zweiten Falle förderte der an derselben Stelle angelegte Wasserwerkbrunnen tadelloses Wasser. Es kann sich also nur um eine örtlich ganz beschränkte Verunreinigung des Bodens gehandelt haben. — III. Bedeutung des Coli-Befunds im Wasser. In eingehender Weise spricht Verf. sich für die von ihm verfochtene Meinung aus, daß der Befund auch virulenter Colibazillen im Wasser nichts gegen dessen Güte beweist. Die Häufigkeit des Coli-Bakteriums im Wasser wird von den meisten Forschern aus verschiedenen Gründen unterschätzt. Daß die quantitativ angestellte Coli-Probe für die Beurteilung einer Wasserverunreinigung brauchbar ist, scheint nach den Ergebnissen amerikanischer und englicher Forscher zuzutreffen. Jordan fand bei den Proben mit Wasser des Kanals, der Chicago mit dem Mississippi verbindet,

und mit Mississippiwasser vor und nach der Filtration bei St. Louis, daß die Häufigkeit der Coli-Funde mit dem Wege des Flußwassers von Chicago aus immer mehr abnimmt und im filtrierten Wasser erheblich geringer ist als im unfiltrierten, aber von einer Beständigkeit der Ergebnisse ist keine Rede, welche Wassermengen man auch zur Prüfung benutzt. Die Coli-Probe scheint noch nicht einmal die Wertschätzung zu verdienen, wie die gewöhnliche Keimzählung. Ferner sind Verwechselungen des Coli-Bazillus insbesondere mit den Bakterien der Gruppe des B. cloacae möglich und unzweifelhaft vorgekommen. Auch die Probe von Ejkman, der empfiehlt, sie bei 46° unter Beigabe von Zucker anzustellen, zeigt eine so geringe Empfindlichkeit, daß sie ihren Wert fast verliert, keinesfalls bietet sie uns einen Maßstab für die hygienische Brauchbarkeit eines Wassers. In welcher Form die Coli-Probe auch angestellt wird, stets ist sie nicht als qualitative sondern nur als quantitative Untersuchungsmethode zu benutzen. Als solche kann sie die übrigen Hilfsmittel der Wasserbeurteilung ergänzen, diese aber nicht ersetzen. — IV. Eine seltene Verunreinigung des Grundwassers. Mehrere Brunnenwasser reagierten deutlich sauer und ergaben einen Säuregrad, der 1,5 bis 5,8 ccm Normalsäure im Liter entsprach. An freier und gebundener Schwefelsäure wurden bis zu 572 mg (SO_3), an Salpetersäure bis zu 110 mg (N_2O_5), an Chlor bis zu 28 mg im Liter festgestellt. Vor mehr als 20 Jahren war die Bleikammer einer nahen Schwefelsäurefabrik geplatzt, wobei große Mengen von Säuren in den Erdboden gedrungen waren. Es ist wohl anzunehmen, daß fast die gesamte Schwefelsäure und ein Teil der Salpetersäure des Brunnenwassers hiervon herrührt. — V. Die Beeinflussung von Grundwasserwerken durch Hochwässer. Verf. hat bei seinen Erfahrungen über die Einwirkung der Flüsse auf Grundwasserversorgung regelmässig beobachtet, daß Hochwässer zwar erhebliche Keimvermehrungen in den benachbarten Grundwasserwerken hervorrufen können, daß aber hygienische Schäden daraus meistens nicht erwachsen. Besonders haben Typhusepidemien bisher nicht mit Sicherheit auf die Einwirkung von Hochwässern zurückgeführt werden können. Für Durchfallskrankheiten, die unzweifelhaft im Gefolge der Elbhochwässer in Dresden auftreten können und auch fast regelmäßig auftreten, hat Verf. im Ruhrgebiet ähnliche Beziehungen ebenfalls nicht aufdecken können und nimmt daher für seinen Bezirk die Unschädlichkeit der Hochfluten als eine Erfahrungstatsache an. Die unverhältnismäßig hohen Keimzahlen, die bei Hochfluten in den Brunnen gefunden werden, erklären sich daraus, daß das Flußwasser zu diesen Zeiten nicht nur schlechter filtriert wird, sondern auch mehr Keime enthält als gewöhnlich, zum wesentlichen Teil aber auch aus einer Beimischung von Bodenbakterien, die aus der Schlammschicht aus den Wänden des Flußbettes, wo stets die oberste filtrierende Schicht in der Umgebung von Wasserwerken sehr reichliche Mengen enthält, von dem Hochwasserstrom aufgerührt werden. An eine völlige Verhütung der durch Hochwasser bedingten Keimvermehrung ist bei fertigen Wasserwerken nicht zu denken, Teilerfolge werden erzielt werden durch Bestrebungen, die Häufigkeit und Mächtigkeit des Hochwassers zu verringern, Talsperren im Quellgebiet der Flüsse, an Ort und Stelle Wehre unterhalb der Wasserwerke, zeitweilige Ausschaltung einzelner Brunnen oder Filtergallerien, die bei Hochwasser besonders leiden, hier und da Hochwasserdämme, Aufhöhung des Geländes, Abpflasterung des Ufers, Aufbringen einer Lehm- und Rasenschicht. — VI. Die künstliche Beschaffung von Grundwasser. Auf eine künstliche Vermehrung des Grundwassers rechnen die meisten Grundwasserwerke, indem sie, an den Ufern der Flüsse errichtet, aus diesen mittels „natürlicher Filtration“ durch das Flußufer und -bett hindurch ihr Wasser beziehen, viele sind fast ausschließlich auf diesen Bezug angewiesen. Dieses Wasser ist sowohl hinsichtlich der Temperatur wie der Keimzahlen recht brauchbar und im allgemeinen einwandfrei. Ein Nachteil der natürlichen Filtration — wie der künstlichen durch Sand — ist die mit der Zeit eintretende Verstopfung durch Schlamm, der aber die natürliche Strömung im Flusse

und periodische Hochfluten entgegenwirken. Der die Filtration hemmende Einfluß plötzlich eintretenden Frostes ist noch nicht genügend untersucht worden. Wo Flüsse nicht zur Verfügung stehen, kann man durch Berieselung des Geländes, wenn der Grund und Boden aus filtrierfähigem Material, Sand oder Kies in ausreichender Mächtigkeit besteht, mit Oberflächenwasser beliebigen Ursprungs sich Grundwasser beschaffen. Am besten sind zu diesem Zwecke geeignet Anreicherungsgräben, die in das Gelände hineingelegt werden. Verf. beschreibt derartige Anlagen der Stadt Gothenburg in Schweden, des Bochumer Wasserwerks und in Gelsenkirchen; sie haben nach seiner Überzeugung in geeignetem Boden eine große Zukunft. — VII. Selbstreinigung des Wassers, insbesondere in Flüssen und Talsperren. Verfahren zum unmittelbaren Nachweis der Krankheitserrger haben bisher nur ausnahmsweise sichere Befunde ergeben; man ist auf verschiedene Wege der mittelbaren Feststellung infektiöser Wasserverunreinigung und der Selbstreinigung angewiesen. Die Beobachtungen der Schädlichkeit oder Unschädlichkeit des Wassers nach der Verunreinigung bei zufälligen Epidemien sind mangelhaft, weil Art und Zeit der Verunreinigung meist nicht bekannt sind. Einige Beispiele beweisen, daß mit einer allzu schnellen Selbstreinigung nicht zu rechnen ist. Laboratoriumsversuche zur Bestimmung des Zeitraumes, in dem Krankheitserreger im Wasser lebensfähig bleiben, haben gezeigt, daß Cholera- und Typhusbazillen noch nach Wochen nachweisbar sind. Auf das Selbstreinigungsvermögen der Gewässer gegenüber Typhusbazillen ist innerhalb der ersten 24—28 Stunden nach deren Aufnahme nicht sicher zu rechnen. Seit langem bedient man sich mit Recht für die Beurteilung des Selbstreinigungsvermögens gegenüber Infektionserregern der Keimzahlen. Die vielfachen Untersuchungen haben ergeben, daß bei großen, schnell fließenden Strömen die Keimzahlen auf Längen von 15 bis 27 km noch eine ziemlich geringfügige oder überhaupt keine Abnahme zeigen. In anderen, kleineren Flüssen, besonders Gebirgsflüssen (Isar, Schwarzwaldbäche) kann die Selbstreinigung binnen kürzester Frist sehr kräftig wirken. Bedeutenden Erfolg hat sie in Flüssen mit großen, seeartigen Erweiterungen (Havel), stilliegenden, sog. toten Armen; auch Buhnenbauten haben ähnliche Wirkung. Immer aber ist sie ungleichmäßig, unzuverlässig. Die besten Erfolge wurden beobachtet in natürlichen und künstlichen Seen. Verf. bringt ausführlich die Ergebnisse seiner Untersuchungen an der Barmer Talsperre. Über die Ursachen der Selbstreinigung befinden wir uns noch vielfach im Dunkeln. Jedenfalls erfordert die Selbstreinigung des Wassers, wenn sie gründlich wirken soll, im allgemeinen nicht Stunden, sondern viele Tage und Wochen. Zur Erklärung der Selbstreinigung bei Gebirgsflüssen ist die Durchlüftung und die niedrige Temperatur herangezogen worden, Laboratoriumsversuche haben jedoch keine einwandfreien Ergebnisse geliefert. Die Belichtung wird nur unter besonders günstigen Umständen große Wirkung entfalten. Mitwirkung von Protozoen hält Verf. nicht für in Betracht kommend, wahrscheinlich sind daneben die Wasserbakterien ausschlaggebend. Eine Art von Oberflächenwirkung besitzt vielleicht wie in den Filtern einen reinigenden Einfluß. Viel weniger wirkt die Schwerkraft, am meisten in stillstehenden Gewässern, sie beträgt in den Absatzbecken der Filterwerke binnen 24 Stunden selten mehr als 50 %. Die Verdünnung des Schmutzwassers durch Vereinigung mit einer größeren Menge reinen Wassers übt zunächst nur eine scheinbare Wirkung durch die Verteilung der Keime aus, sie wird aber wohl begleitet von Nahrungsmangel, auf dem wahrscheinlich die Keimverminderung der natürlichen und künstlichen Seen zum Teil beruht. An Möglichkeiten zur Erklärung der Selbstreinigung fehlt es somit nicht; für welche der verschiedenen Ursachen man sich in erster Linie zu entscheiden hat, wird in jedem Falle verschieden zu beantworten sein. Wesentliche Fortschritte wird man hierin wohl nur durch Versuche im Freien und im großen machen. Wie weit den verschiedenen Mikroorganismen, den Algen, Protozoen und höheren Tieren Beziehungen zur Selbstreinigung zuzuschreiben sind, kann

noch nicht entschieden werden. Verf. meint, daß man den Bakterien eine viel zu wichtige Rolle zuteile. — VIII. Filtrierversuche im kleinen und großen. Die Ursachen und die Bedingungen für die Wirksamkeit der Filter sind noch wenig bekannt. Verf. hat seit längerer Zeit Versuche im großen und Laboratoriumsversuche angestellt, letztere insbesondere, um festzustellen, ob frischer Sand nicht imstande ist, von vornherein Wasser genügend zu entkeimen. Alle bisherigen Untersucher stimmen ja darin überein, daß sich die Sandfilter kürzere oder längere Zeit einarbeiten müssen, um zufriedenstellende Leistungen zu geben, sei es nun, daß sich erst die Schlammschicht an der Oberfläche, die sog. Filterhaut, als das eigentlich Wirksame bilden, sei es, daß die Sandkörner im Filter sich mit einer schleimigen Hülle überziehen müssen um die Rohwasserkeime zurückzuhalten. Aus der Reihe der zahlreichen vom Verf. beschriebenen Versuche ergeben sich den bisherigen Erfahrungen völlig widerstreitende Befunde; in erster Linie beweisen sie, daß die Ansicht, nach der frischer Sand Bakterien so gut wie gar nicht zurückhält, durchaus irrig ist. Stets wurde beobachtet, daß der Sand in Schichten von 60—80, auch schon in solchen von 20 cm nur einen ganz geringen Prozentsatz der im zugeleiteten Wasser befindlichen Keime durchläßt. Eine Ausnahme machte nur der grobe Ruhrkies. Der Grund für die bisherige irrtümliche Auffassung liegt darin, daß man nicht, wie Verf. mit leicht kenntlichen Bakterien (Prodigiosus) gearbeitet hat, sondern sich auf die Zahlen der Wasserbakterien gestützt hat, die sich in ganz unkontrollierbarer Weise im Filter vermehren, oder in anderen Fällen die Filter nicht genügend fest gestopft hat. Als zweite Tatsache geht aus den Versuchen hervor, daß das Sandfilter häufig bei weiterem Betriebe durchlässiger wird, oder mindestens einen Teil der Keime, die es in der ersten Zeit festgehalten hat, nachträglich wieder freigibt. Als Erklärung hierfür ist Wachstum der Keime im Filter wohl nicht anzunehmen, eher Spaltenbildung im Sande. Daß im Betriebe mit Sandfiltern die Bildung der Filterhaut und die Verschleimung der Sandkörner auch in den unteren Schichten von großer Wichtigkeit ist, läßt sich nicht bezweifeln. Bei einem Versuch im großen an den Filtern der Barmer Talsperre fand Verf., daß die Entfernung der Filterhaut die Leistung des Filters um das zwölffache verschlechtert hatte. Andere Versuche des Verf.'s in gewachsenem Boden (Anreicherungsgräben des Gelsenkirchener Werkes) lassen dessen gute Wirksamkeit, auch bei Hochwasser erkennen und lehren gleichzeitig, daß ein Boden, der wie der Ruhrkies bei Filtrierversuchen im kleinen außerordentlich mangelhafte Ergebnisse liefert, dadurch, daß man die Filterschichten im großen entsprechend dicker wählt, doch leistungsfähig werden kann. Die auf der Oberfläche gebildete Filterhaut und die Verschleimung der tieferen Filterschichten spielen dabei wahrscheinlich nicht die ausschlaggebende Rolle. *G. Sonntag.*

W. Prausnitz: Über „natürliche Filtration" des Bodens. (Zeitschr. Hyg. u. Infektionskrankh. 1908, **59**, 161—224.) — Die starke Vermehrung der Mikroorganismen in den Brunnen des Grazer Wasserwerks infolge des Hochwassers im Mai 1907 hatte einen ungünstigen Einfluß auf den Gesundheitszustand der Bevölkerung ausgeübt, indem es höchst wahrscheinlich einen Teil der während der Hochwasserperiode in erhöhtem Maße beobachteten Magendarmerkrankungen hervorgerufen hat, wenn auch über die Zahl der Erkrankungen übertriebene Angaben gemacht worden sind und die in dieser Zeit herrschende Hitze ebenfalls von Einfluß gewesen ist. Ausgedehnte Versuche, die Verf. vorgenommen hat, erstreckten sich auf chemische und bakteriologische Prüfung des Wassers und der elektrischen Leitfähigkeit, zur Feststellung des Einflusses der Mur, an der die Brunnen des Wasserwerkes angelegt sind, auf das Wasser der Brunnen. Der Keimgehalt der Brunnen ist in normalen Zeiten ein sehr geringer, das Wasser ist niemals trübe, die Wandungen der Brunnen erwiesen sich als dicht, sodaß das aus den Brunnen gepumpte Wasser nur durch Zuströmen an der Brunnensohle ersetzt wird. Das Grundwasser wird aus gut filtrierenden Bodenschichten entnommen und auch das zuströmende Murwasser wird von seinen

Keimen befreit, wenn der Murwasserstand eine gewisse Höhe nicht übersteigt. Die Erklärung für die Infektion der Brunnen ist in einer Zerstörung des linken, oberhalb des Wasserwerkes einen konvexen Bogen bildenden Murufers an dieser Stelle zu suchen, wo das Ufer am stärksten dem Anprall des Hochwassers ausgesetzt war, sodaß die Wassermassen in das Uferterrain eindrangen und bei dem gleichzeitigen Ansteigen des Wassers in sonst nicht erreichte Bodenschichten, ohne genügenden Filtrierwiderstand zu finden, zu den Brunnen gelangten. — Verf. beschreibt weiterhin die Methodik der von ihm ausgeführten Untersuchungen zur Herstellung der „natürlichen Filtration" im Boden. Im Gelände wurde durch Einschütten von Kochsalz oder Prodigiosuskulturen in hierzu geschlagene Brunnen oder Gräben und Untersuchung des Grundwassers in verschiedenen Abständen die Schnelligkeit und Richtung des Grundwassers und die Filtrationswirkung bestimmt. Bei Laboratoriumsversuchen macht die gleichmäßige Füllung von Röhren mit dem zu prüfenden Boden erhebliche Schwierigkeit, da sich leicht, besonders an den Wandungen größere Hohlräume bilden. Horizontal aufgestellte Holztröge eignen sich gut zur Bestimmung der Durchgangsgeschwindigkeit bei verschiedenem Gefälle, weniger für bakteriologische Untersuchungen. Als Behälter, an dessen Wandungen sich die Bodenteilchen dicht anschmiegen können, der sich leicht beschicken und dann sterilisieren läßt, fand Verf. Hanfschlauch mit Gummieinlage geeignet, dessen unteres Ende mit Messingstutzen und Sieb versehen wird, dessen oberes Ende Rohrstutzen, Gummistopfen mit Glasrohr trägt. Der gefüllte Schlauch wird in einem Blechrohr durch strömenden Wasserdampf sterilisiert.

G. Sonntag.

H. Bitter und **E. Gotschlich**: Über Anwendung chemischer Fällungsmittel bei der Sandfiltration, mit besonderer Berücksichtigung der amerikanischen Schnellfilter. (Zeitschr. Hyg. u. Infektionskrankh. 1908, **59**, 379—456.) — Bei den Vorarbeiten für eine Filteranlage in Alexandrien, wurden, da das Nilwasser in den gewöhnlichen Sandfiltern keine natürliche Filterdecke bildet, Versuche angestellt, es durch Vorbehandlung des Rohwassers mit Kaliumpermanganat für die Sandfiltration geeignet zu machen. Spätere Versuche mit dem amerikanischen Schnellfiltersystem führten jedoch zur Ausführung einer Filteranlage nach dem amerikanischen System, die nun seit 2 Jahren zu vollster Zufriedenheit arbeitet. Verff. besprechen auf Grund dieser Versuche und Ergebnisse die Einzelheiten beider Verfahren. Bei dem Permanganatverfahren wird dem Rohwasser auf 1 1 1 mg Kaliumpermanganat zugesetzt; es scheiden sich Flocken aus, und nach 12—24 stündigem Absetzen wird das Wasser auf die Filter geleitet. Das Verfahren ermöglicht die Sandfiltration für Rohwässer, die sonst infolge ihres Gehalts an feinst verteilten Tonteilchen und ihrer mangelnden Tendenz zur Sedimentierung dieser Reinigung unzugänglich sind; es erleichtert den gewöhnlichen Filterbetrieb bei schon bestehenden Anlagen bei der Vorklärung und indem es die Anwendung zur raschen künstlichen Deckenbildung auf dem Filter und höherer Filtrationsgeschwindigkeit ermöglicht. — Das amerikanische Schnellfilterverfahren (Jewell-Filter) besteht in Vorbehandlung des Rohwassers mit schwefelsaurer Tonerde und Filtration des so vorgeklärten Wassers in Filtern bestimmter Bauart, in denen der Filterkörper (Sand) mit Reinwasser bei umgekehrter Stromrichtung auf rein maschinellem Wege durch ein mechanisches Rührwerk sehr häufig gereinigt wird. Somit erlaubt das Verfahren sehr kurze Arbeitsperioden (12—24-stündige) und arbeitet mit einer 40—50-mal so hohen Filtrationsgeschwindigkeit, als dies bei einem gewöhnlichen Sandfilter möglich ist. Die Untersuchungen ergaben ein hervorragend günstiges Resultat; das Verfahren wird daher von den Verff. als der langsamen Sandfiltration unbedingt überlegen bezeichnet, insbesondere wegen der außerordentlich hohen bakteriologischen Leistungsfähigkeit, wegen der raschen und zuverlässigen Regeneration des Filters am Anfang der Arbeitsperiode und vor allem wegen seines einfachen, rein automatisch wirkenden Reinigungsprozesses,

der nur 10—15 Minuten in Anspruch nimmt. Die oft ein großes Hindernis bildenden Algen lassen sich sehr wirksam durch Zusatz von sehr kleinen Mengen Kupfersulfat (1:300000 bis 1:1000000) bekämpfen. Von dem Kupfer gelangt nichts in das filtrierte Wasser, da es vorher in den Klärbassins in unlöslicher Form ausgefällt wird, der Zusatz ist daher hygienisch unbedenklich. Verff. meinen, es sei überhaupt an der Zeit, mit dem Grundsatze, daß man dem Trinkwasser keine fremden Stoffe zusetzen dürfe, definitiv zu brechen. Solange diese Stoffe, wie Aluminiumsulfat, Kaliumpermanganat, Kupfersulfat den geschmacklichen Charakter des Wassers nicht ändern und auch nichts darin zurücklassen, das gesundheitsschädlich wirken könnte, sollte man ihre Anwendung unbedenklich zulassen. *G. Sonntag.*

Rudolf Hajek: Gelungene Ausscheidung der Manganverbindungen aus Tiefbrunnenwasser. (Journ. Gasbel. u. Wasserversorg. 1907, **50**, 767—769.) — Beim Wasser der Leitung in Arad in Ungarn traten Störungen auf; während das aus den Tiefbrunnen gewonnene Wasser vor und nach der Filtration vollkommen rein war, und auch in den Reinwasserbehältern nie eine Trübung beobachtet wurde, zeigte sich das Wasser in den Rohrleitungen oft schmutzigbraun gefärbt. Die Rohre selbst waren innen am oberen Teile flockenartig 20—30 mm stark behängt, während der Boden kaum 1 mm Niederschlag aufwies. Die zu den Häusern führenden verzinkten Eisenrohre waren in einzelnen Fällen bis auf 10 mm durch Inkrustation verengt. Bei Wassermessern, deren Sieb aus verzinntem Metall hergestellt war, waren die Löcher schon nach wenigen Tagen der Benutzung mit einer braunen Masse verstopft, während die Siebe aus Messing oder Rotguß diese Verstopfung erst nach vielen Monaten und auch dann in weit geringerem Maße aufwiesen. Eine Untersuchung der festen Filterrückstände ergab, daß sie 71,02 % Mangandioxyd (MnO_2) und 5,95 % Manganoxyd (MnO) enthielten. Das Wasser selbst zeigte nur Spuren von Manganverbindungen neben 0,025 mg Eisen in 1 l. Das stagnierende, belüftete Wasser gab nahezu keinen Bodensatz. Die Ausscheidungen waren am intensivsten an vertikalen rauhen Flächen, am inneren Kopfteil der nicht entlüfteten Rohrleitung, an verzinnten Leitungsstellen und dort, wo das Wasser sich besonders langsam bewegte. Im Hauptrohrnetz, wo die Entlüftung nahezu vollkommen ist, hörten die durch Nachoxydation hervorgerufenen Abscheidungen ganz auf. Zur Behebung des Übelstandes wurde daher Sorge getragen, daß das stark belüftete Wasser auch Zeit und Gelegenheit habe, seine Oxydationsprodukte auszuscheiden, wozu teilweise die vorhandenen großen Reinwasserbehälter, teilweise die vorhandenen Gravitationsrohrleitungen dienten. In den Reinwasserbehältern bleibt das Wasser jetzt 16—24 Stunden und kann dort nachoxydieren; die Oxydationsprodukte scheiden sich zum größten Teile im Verbindungsrohre zu den Pumpen ab; hinter letzteren befinden sich Hochdruckfilter, die alle Ausscheidungen zurückhalten. Von den Filtern gelangt das Wasser nach dem städtischen Zirkulationsrohrnetz; dieses ist in eine selbständige Rücklaufleitung umgewandelt worden, wodurch man in der Lage ist, die hier noch vorkommenden Ablagerungen durch einfaches Rückwärtswaschen binnen wenigen Stunden und ohne Betriebsstörung zu entfernen, was jährlich zweimal geschieht. Die so konstruierte Filteranlage arbeitet vorzüglich und liefert seit 1904 stets ein reines Wasser. *C. A. Neufeld.*

Friedrich Goppelsroeder: Kapillarversuche mit der Sole von Rheinfelden. (Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Basel 1907, **19**, Heft 2, Sonderabdruck S. 52—59.) — Wie bei den Lösungen anderer anorganischer Salze, so war auch bei der Kapillarprüfung der Sole und ihrer wässerigen Verdünnungen die Steighöhe am Anfang des Versuches wesentlich größer als später. In den erhaltenen Kapillarstreifen konnte kein Jod, dagegen wohl Brom nachgewiesen werden durch aufeinanderfolgendes Betupfen mit verdünnter Schwefelsäure, Chloroform und Chlorwasser. Zum Nachweis des nur in geringen Mengen in der

Sole enthaltenen Aluminiums eignet sich besonders die Reaktion mit Morinlösung. Noch bei einem Gehalte von 1 : 10 000 an Alaun zeigt die Lösung im zerstreuten Tageslicht grüne Fluoreszenz und bei Anwendung eines Brennglases einen deutlichen grünen Lichtkegel. Dieselbe Reaktion wird auch beim Auftupfen der alkoholischen Morinlösung auf den Kapillarstreifen erhalten. *A. Scholl.*

F. T. Shutt und **H. W. Charlton:** Die Volhard'sche Methode zur Bestimmung des Chlors in Trinkwasser. (Chem. News 1906, **94**, 258 bis 260.) — Die gewöhnlich benutzte Methode der Titration mit Silbernitratlösung bei Gegenwart von Kaliumchromat als Indikator ist in manchen Fällen unbrauchbar, da der Endpunkt der Reaktion nicht genau genug erkannt werden kann. Verff. schlagen deshalb vor, sie durch die sicherere Volhard'sche — Titration des Silbernitratüberschusses in salpetersaurer Lösung mit Rhodankalium, mit Ferrisulfat als Indikator — zu ersetzen und führen eine Reihe von Analysen auf, die die Überlegenheit des Volhard'schen Verfahrens zeigen. *G. Sonntag.*

W. T. Burgess: Die volumetrische Bestimmung von Kalk und Magnesia im Wasser. (Analyst 1907, **32**, 208—214). — Kalkbestimmung. Erforderliche Lösungen: 1. Ammoniumoxalat-Lösung; 4 g Ammoniumoxalat, 8 g Ammoniumchlorid, 4 ccm Ammoniak (spez. G, 0,880) zu 1 l. 2. Kaliumpermanganat-Lösung: 1,128 g in 1 l, 1 ccm hiervon = 0,001 g CaO. 3. Schwefelsäure 1 : 3. — Ausführung: 200 ccm des zu untersuchenden Wassers werden in einer trockenen, etwa 350 ccm fassenden Flasche mit 50 ccm der Ammoniumoxalatlösung versetzt, einige Sekunden geschüttelt und über Nacht zum Absetzen hingestellt. Zugleich wird ein blinder Versuch mit destilliertem Wasser angesetzt. Von der klaren Flüssigkeit über dem Niederschlage werden am anderen Morgen mit Hilfe einer besonderen Vorrichtung 125 ccm abgehebert, welche 100 ccm des angewandten Wassers entsprechen. Diese werden mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt, erwärmt und mit der Kaliumpermanganatlösung titriert. Ebenso wird beim blinden Versuche verfahren; aus der Differenz beider Titrationen berechnet sich die vorhandene Kalkmenge. Wässer mit mehr als 30 mg CaO sind mit destilliertem Wasser entsprechend zu verdünnen. — Magnesiabestimmung. Lösungen: 1. Natronlauge, $^1/_5$ und $^1/_{10}$ normal, möglichst carbonatfrei; 2. Schwefelsäure, $^1/_{10}$ normal. 3. Methylorange, 0,5 g in 1 l. — Ausführung: Zu 200 ccm des zu untersuchenden Wassers setzt man 0,1 ccm Methylorange und soviel $^1/_{10}$-Normalsäure, bis die Farbe in Rosa umschlägt; zur vollständigen Vertreibung der Kohlensäure gibt man 0,15 ccm Säure mehr hinzu (die man später durch Zusatz von 0,15 ccm $^1/_{10}$-Normallauge zur titrierten Lösung wieder ausgleicht) und kocht 10 Minuten lang. Nach dem Erkalten wird die Lösung in einen 250 ccm-Meßkolben übergespült, mit 20 ccm $^1/_5$-Normallauge versetzt und mit destilliertem, kohlensäurefreiem Wasser zur Marke aufgefüllt. Nach dem Umschütteln wird die Flüssigkeit in eine trockene 350 ccm-Flasche übergeführt, und weiter wie beim Kalk verfahren. Auch wird ein blinder Versuch mit destilliertem Wasser angesetzt. Die abgeheberten 125 ccm werden mit $^1/_{10}$-Normalsäure gegen Methylorange titriert. Die Differenz zwischen den bei beiden Versuchen verbrauchten ccm, multipliziert mit 2,02, gibt die mg MgO im Liter an. Wässer, die über 40 mg MgO enthalten, sind mit destilliertem Wasser entsprechend zu verdünnen. Infolge der Löslichkeit der Magnesia fallen die Ergebnisse etwas zu niedrig aus; sie sind aber immerhin genügend genau.
C. A. Neufeld.

Albert Buisson: Über eine neue Methode zur Ammoniakbestimmung im Wasser. (Journ. Pharm. Chim. 1907, [6] **25**, 326—332.) — Wenn man Natriumcarbonat zu der Lösung irgend eines Ammoniumsalzes gibt, der man Quecksilberchlorid (im Verhältnis von 5 Mol. $HgCl_2$ auf 2 Mol. Ammoniumsalz) zu-

gesetzt hat, so wird das Ammoniumsalz vollständig in Form eines weißen amorphen Niederschlags ausgefällt. Diese von Gerresheimer (Liebig's Ann. **95**, 337) beobachtete Erscheinung hat der Verf. zu einer Methode der Ammoniakbestimmung verwertet. Der weiße Niederschlag hat nach der Ansicht des Verf.'s die Zusammensetzung $2\ HgCl_2 . CO_3(Hg_2N)_2(Hg_2N)_2O + 3\ H_2O$. Bei einem Ammoniakgehalte unter 0,127 g in 1 Liter ist die Zusammensetzung des Niederschlages konstant, infolgedessen kann sein Gewicht zur Bestimmung der Menge des vorhandenen Ammoniaks verwendet werden; dies geschieht durch Multiplikation des Gewichtes des bei 100° getrockneten Niederschlages mit 0,03. Die Ausführung der Bestimmung geschieht in der Weise, daß man 1 l des zu untersuchenden Wassers mit 5 ccm reiner 25 %-iger Natronlauge versetzt und etwa 100 ccm abdestilliert. Die Dauer der Destillation betrage etwa $1^1/_2$ Stunden; in der Vorlage befinden sich 10 ccm 1 %-ige Salzsäure. Das Destillat wird mit Wasser zu 1 l aufgefüllt; dazu setzt man 10 ccm 5 %-ige Quecksilberchloridlösung, schüttelt durch und gibt sodann noch 10 ccm einer 15 %-igen Natriumcarbonatlösung hinzu. Nach 24-stündigem Stehen filtriert man den Niederschlag durch Glaswolle und trocknet ihn bei 100°. Durch Multiplikation des erhaltenen Gemisches mit 0,03 erhält man die in 1 l Wasser enthaltene Menge Ammoniak.

C. A. Neufeld.

P. Carles: Fluor in Mineralwässern. (Journ. Pharm. Chim. 1907, [6] **25**, 228—236.) — Zur Bestimmung des Fluors in Mineralwässern verfährt der Verf. folgendermaßen: 1 Liter des Wassers wird unter Zusatz eines Stückchens roten Lackmuspapiers in einer Porzellanschale zum Sieden gebracht, wobei sich das Papier bläut. Man gibt 5 ccm 50%-ige Kaliumacetatlösung und darauf 5, 10 oder 15 ccm kaltgesättigte Chlorbariumlösung (bis zum Überschusse) hinzu. Hierauf fügt man tropfenweise Salzsäure zu bis sich das Papier wieder rötet, rührt zum Verjagen der Kohlensäure um und läßt einige Stunden lang stehen. Der Niederschlag wird jetzt abfiltriert und in einem Platintiegel mit konzentrierter Schwefelsäure mindestens $1^1/_2$ Stunden, nötigenfalls länger, erhitzt. Der Tiegel ist mit einer Glasplatte bedeckt, die einen durch Schriftzeichen (Kreuz) unterbrochenen Wachsüberzug trägt und auf der Oberseite mittels einer entsprechenden Vorrichtung durch laufendes Wassers gekühlt wird. Die Stärke der entstandenen Ätzung wird mit Ätzungen von bekannten Fluormengen verglichen und daraus die vorhandene Menge Fluor ermittelt. Auf diese Weise hat der Verf. 93 französische Mineralwässer untersucht und dabei gefunden, daß alle bis auf fünf Fluor enthielten. Letzteres ist also allgemeiner verbreitet als man bisher annahm. Im Mittel enthielten die untersuchten Wässer 0,007 g Fluornatrium. Die doppeltkohlensauren Kalk enthaltenden Wässer zeigten durchschnittlich 0,005 g Fluornatrium, während das Meerwasser 0,012 g im Liter enthielt. *C. A. Neufeld.*

Ch. Moureu und **R. Bignard:** Über die Fraktionierung der seltenen Gase der Mineralwässer. Heliumgehalt. (Compt. rend. 1906, **143**, 795—797; Chem. Zentrbl. 1907, I, 500.)

R. Schwarz: Die Eigenung des Wienwassers für gewerbliche Zwecke. (Österr. Chem.-Ztg. 1907, **10**, 149—151.)

H. Thiele und **H. Deckert:** Beitrag zur Untersuchung der technischen Kohlensäure und über die Abhängigkeit des Druckes flüssiger Kohlensäure vom Reinheitsgrade. (Zeitschr. angew. Chem. 1907, **20**, 737—743.)

Abwasser.

Wilhelm Biltz und **Otto Kröhnke:** Über die Adsorption von kolloidalen Abwasserstoffen. (Zeitschr. angew. Chem. 1907, **20**, 883—887.) — Nach den früheren Arbeiten der Verff. und denen anderer Autoren kann es keinem Zweifel mehr unterliegen, daß die Reinigung der Abwässer in den biologischen Körpern als Kolloid-Adsorptionsprozeß zu deuten ist. In der vorliegenden Arbeit wird in dieser

Richtung weiteres Material beigebracht. Dziergowsky wies nach, daß die verschiedensten Filtersubstanzen keine Adsorptionswirkung auf die gelösten Krystalloide und Elektrolyte des Abwassers, wohl aber auf die kolloidal gelösten Eiweißstoffe ausüben. Winkelblech und Koch zeigten, daß durch Schütteln von kolloidalen Lösungen mit organischen, wasserunlöslichen Flüssigkeiten der Lösung die Kolloide entzogen werden. Diese Erscheinung zeigt sich nach den von Verff. angestellten Versuchen auch bei Abwasser. Abwasser wurde mit Benzol, Chloroform, Nitrobenzol, Schwefelkohlenstoff und Petroleum längere Zeit geschüttelt. Er wurde dadurch ein fast klares Abwasser erhalten, dessen Permanganatverbrauch erheblich abgenommen hatte. Aus weiteren Versuchen, bei denen undialysiertes und durch Dialyse von den Krystalloiden befreites Abwasser mit Eisenoxydhydrogel gefällt wurde, ergibt sich, daß die Adsorption einem für die Adsorptionserscheinungen allgemein gültigen Gesetze folgt, wie sich deutlich aus den graphischen Auftragungen der Ergebnisse, denen zum Vergleich die Adsorptionskurve der Essigsäure gegen Blutkohle beigefügt ist, ergibt. Die Wirkung der Bakterien ist nach den Verff. in der Ausfällung von kolloidalen Eiweißstoffen durch die kolloidalen Bakterienleiber zu suchen, gleichsam der reziproke Vorgang der aus der Serumtherapie bekannten Agglutination, die in einer Fällung von Bakterienemulsion durch die dazugehörigen Immunsera besteht. Verff. betrachten also die biologische Abwasserreinigung als einen Vorgang, bei welchem primär die kolloidale, fäulnisfähige Substanz durch Adsorption an ebenfalls kolloidale Substrate gebunden wird, als welche sich wegen ihrer Beschaffenheit und Regenerationsfähigkeit Mikroorganismen besonders gut eignen. *J. Tillmans.*

A. Lübbert: Biologische Abwasserreinigung. Zur Charakteristik der Oxydationsverfahren. (Zeitschr. Hyg. und Infektionskrankh. 1908, **59**, 241—272.) — Aus den Versuchen über die „intermittierende Bodenfiltration" entwickelte sich das biologische Verfahren. Es wurden Filter mit wasserdichten Wandungen mit Coks und grobem Sand hergestellt, die intermittierend gefüllt und entleert wurden (Dibdin 1892). Das Verfahren wurde damals bereits von Dunbar das Oxydationsverfahren genannt, auch als Kontaktverfahren wird es bezeichnet. Neuerdings verteilt man die Abwässer so über die Filter, daß sie in ununterbrochenem Regen fein verteilt hindurchtropfen und so eine sehr große Oberfläche darbieten. Endlich läßt man auch nach dem „Faulverfahren" das Abwasser vor der Filtration in offenen Faulbecken oder in geschlossenen Faulkammern faulen. Hierbei wird die Menge der festen Substanzen stark vermindert und auch die gelösten Stoffe werden teilweise zersetzt und durch die Abwässer für die nachfolgende biologische Reinigung vorbereitet. Ob diese Vorbehandlung vorteilhaft ist, erscheint noch fraglich, notwendig ist sie jedenfalls nicht. — Die Verteilung des Abwassers wird bei dem Dunbar'schen Schalentropfkörper durch eine feinkörnige Deckschicht aus Schlacke bewirkt, die das Wasser von ihrer Unterfläche aus in Tropfen auf das gleiche oder ähnliches Material des Unterbaues fallen läßt. Das Oxydationsverfahren reinigt das Wasser bis zur vollständigen Beseitigung aller fäulnisfähigen Substanz, Infektionserreger werden jedoch nicht völlig zurückgehalten. Von den Schwemmstoffen muß das Wasser vorher möglichst befreit werden. Die Wirkung der Oxydationsfilter auf die gelösten Stoffe läßt sich nach den Versuchen Dunbar's messen durch die Oxydierbarkeit oder den Glühverlust des Abdampfrückstandes. Die Fäulnisunfähigkeit tritt ein bei Herabsetzung der Oxydierbarkeit um 60 bis 65 % (jedoch nur für normale städtische Abwässer, nicht für anders zusammengesetzte Industriewässer), sie fällt zusammen mit dem Verschwinden des organischen Schwefels. Mit Hilfe einer Prüfung auf organischen Schwefel läßt sich die Fäulnisfähigkeit in wenig Zeit bestimmen. Nach dem Verfahren von Korn und Hammann wird nach Ausfällung der Sulfalte durch Baryt der organische Schwefel durch metallisches Kalium in Kaliumsulfid übergeführt

und dieses mittels der Methylenblaureaktion nachgewiesen („Hamburger Test auf Fäulnisfähigkeit"). Von Bedeutung für das Verschwinden der gelösten fäulnisfähigen Stoffe sind, ebenso wie das Verschwinden eines Farbstoffs, unter der Wirkung der Oxydationskörper 1. die Zeit: Die Hauptmasse verschwindet sehr schnell innerhalb der ersten Minuten, die Ausscheidung nimmt dann noch etwas zu und erreicht in 4—6 Stunden ihren Grenzwert; 2. die Konzentration: Mit steigender Konzentration der Abwässer nimmt die Menge der ausgeschiedenen Substanz zu, aber nicht proportional der Konzentration, sondern langsamer; 3. die Größe der Oberfläche: Das Verschwinden der fäulnisfähigen Substanz ist um so ausgesprochener, je feiner die Korngröße, also die Oberflächenentwickelung der Schlacke ist; 4. die chemische Natur der Oberfläche: Für die Zerstörung der fäulnisfähigen Substanz kommen in Betracht: 1. Die Absorption, gemäß deren Gesetzen gerade die hochmolekularen fäulnisfähigen Körper zurückgehalten werden, insbesondere ist die kolloidale Natur der Fäulnisstoffe hierbei von Bedeutung (Kröhnke und Biltz); 2. die chemische Bindung vieler Stoffe durch die Substanz der Schlacke (Kalk, Eisen); 3. die Oxydation durch den auf der großen Oberfläche der Filter kondensierten Sauerstoff; 4. die Enzyme des Abwassers selbst wie die des Rasens; 5. die in den Oxydationskörpern lebenden Mikroorganismen und höheren Pflanzen und Tiere. Zahlreiche Untersuchungen von Dunbar und anderen Forschern, deren Arbeiten angeführt sind, haben Belege für die Bedeutung dieser einzelnen Faktoren beigebracht. *G. Sonntag.*

Schuhmacher: Die Versuchskläranlage der Stadt Aachen. (Zeitschr. angew. Chem. 1907, **20**, 887—888.) — Aus der Beschreibung der Anlage sei folgendes erwähnt: Das Kanalwasser fließt vom Sandfang aus in die Faulbecken und gelangt von da auf die Filter, von denen 2 einstufige und 2 zweistufige Füllkörper und 2 Tropffilter vorhanden sind. Die Füllkörper sind mit Gaskoks von 3—8 mm Korngröße bezw. Kesselschlacke von 8—25 mm Korngröße gefüllt. Die Tropffilter sind zur Hälfte mit Koks, zur Hälfte mit Schlacken von 25—60 mm Korngröße beschickt. Der Betrieb der Versuchsanlage wurde während 2 1/2 Jahren in mehr als 2000 Untersuchungen des Abwassers eingehend geprüft. Das Rohwasser zeigte im Durchschnitt einen Gehalt von 800 mg suspendierten Stoffen, 1200 mg gelösten Stoffen, 39,9 mg Ammoniak, 61,7 mg Gesamt-, 27,2 mg organischem Stickstoff und 217 mg Chamäleonverbrauch im Liter. Die prozentuale Abnahme an diesen Substanzen schwankte bei den verschiedenen Filtern zwischen folgenden Zahlen: Ammoniak 37—66 %; Gesamt-Stickstoff 57—79 %; organischer Stickstoff 79,5—93,8 %; Chamäleonverbrauch 68,3—78,6 %. Die gereinigten Wässer besaßen ausnahmslos keinen Geruch und faulten beim Aufbewahren nicht nach. Die Tropffilter erwiesen sich bei gleichem Reinigungseffekt als um 50 % leistungsfähiger. *J. Tillmans.*

Percy F. Frankland und **H. Silvester:** Die bakteriologische Reinigung von Abwasser, welches Gasabfallwasser in größerer Menge enthält. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1907, **26**, 231—237.) — Die Versuche erstreckten sich auf Kanalwässer, denen Gasabfallwasser zugeleitet war. Letzteres enthielt beträchtliche Mengen von Sulfocyaniden, Phenolen, Thiosulfaten und Teerbasen. Es zeigte sich, daß die Gegenwart solchen Gasabfallwassers in größerer Menge der bakteriologischen Reinigung von Abwässern zwar bedeutende aber nicht unüberwindliche Schwierigkeiten entgegenstellt; andererseits kann der Oxydation solcher Abwässer auf chemischem Wege höchstens vorgebeugt werden, selbst mit Chlorkalk. Durch Verwendung großer Flächen von Kontaktbetten, die einen dreifachen Kontakt gewähren, und bei möglichst geringem Zufluß des Abwassers kann eine genügende Reinigung des letzteren erzielt werden, wenn es, soweit die Erfahrung der Verff. reicht, bis zu 9 % Gasabfallwasser enthält. Die so erhaltenen Abflüsse waren nicht fäulnisfähig; Fische blieben in ihnen am Leben; ihr Gehalt an Albuminoid-Ammoniak und absorbiertem Sauerstoff bewegte sich in

mäßigen Grenzen. Sie waren durchweg fast frei von Sulfocyaniden, enthielten aber Nitrate in großer Menge. Die bei Verwendung von dreifachen Tropfkörpern erhaltenen Resultate waren weniger befriedigend in bezug auf den Gehalt an Albuminoid-Ammoniak und absorbiertem Sauerstoff, auch waren die Sulfocyanide weniger vollständig entfernt, und der Gehalt an Nitraten war noch höher. Wenn man indessen das Wasser den Tropfkörpern entsprechend langsamer zufließen läßt, so lassen sich auch mit diesen ganz ähnliche Resultate erzielen wie mit den Kontaktbetten. Wie Versuche zeigten, können Goldfische ohne Beschwerden wenigstens 24 Stunden lang in einem Wasser leben, welches in 100000 Teilen 250 Teile Sulfocyanid enthält. Andererseits wird Bacillus coli communis schon in Lösungen von 10 Teilen Sulfocyanid auf 100000 Teile empfindlich geschädigt. *C. A. Neufeld.*

A. Rolet: Die Abwässer der Molkereien. (La Laiterie 1907, **18**, 9—11. Milch-Ztg. 1907, **36**, 387—388.) — Die Abwässer der Molkereien enthalten organische Substanzen, die bei der Zersetzung leicht für Pflanzen assimilierbare, stickstoffhaltige Verbindungen liefern. Die Abwässer lassen sich daher nutzbringend zum Berieseln verwerten. Lavalou berichtet über Erfolg in dieser Richtung. Es werden sodann nähere Angaben über die Einrichtung der Rieselwiesen und deren Ertrag an Gras gemacht. *P. Buttenberg.*

Weigelt: Die Abwasserfrage in der Kaliindustrie. (Zeitschr. angew. Chem. 1907, **20**, 1037—1046.) — Der Verf. bespricht in seinem Vortrage zunächst die Schädlichkeit der Abwässer der Kaliindustrie für die in den Flüssen befindlichen Fische. Daß diese Abwässer, wenn wir von ganz hohen Konzentrationen absehen, wesentlichen Schaden für die Fische nicht bringen können, beweist das Meerwasser mit seiner reichen Fischfauna. Es geht daraus hervor, daß man die Endlaugen nur über ein gewisses Maß verdünnen muß, um schädigende Wirkungen auszuschließen. Da aber jedes Kaliwerk in bezug auf Konzentration und Salzgehalt andere Endlaugen aufweist, so lassen sich allgemeine Regeln für die Verdünnung nicht aufstellen. Der Verf. geht daher auch nur auf die etwaigen Schädlichkeiten der einzelnen Bestandteile der Endlaugen ein. Als ständige Endlaugenbestandteile sind zu beachten Kochsalz, Chlormagnesium, Chlorkalium, schwefelsaures Magnesium und Chlorcalcium in mehr oder weniger wechselnden Gehalten. Nach den bisherigen Versuchen scheinen Gemische der einzelnen Salze von verschiedener Wirkung auf Fische zu sein. Neben der Verdünnung ist noch die den Carbonaten der Wässer zu verdankende „chemische Selbstgesundung“ als ein Faktor zur Aufhebung der schädlichen Wirkungen der Endlaugen zu erwähnen. Diese „Selbstgesundung“ beruht darauf, daß die Doppelcarbonate der Wässer durch ihre halbgebundene Kohlensäure abstumpfend auf freie Alkalien wirken, wie nicht minder auch Eisensalze zur Ausscheidung gelangen und dadurch weniger schädlich werden. Weiter stehen noch zur Verfügung die sog. chemische Reinigung, die aber bei den Endlaugen nur wenig hilft, und endlich die bekannten Klärbeckenvorrichtungen zum Zurückhalten von Trubstoffen. Bei der Verdünnung kommt indes wesentlich nur die Mischungsfrage in Betracht. Die Mischungsvorgänge sind noch wenig aufgeklärt, sie vollziehen sich in den verschiedenen Vorflutern in ganz verschiedener Weise und mit sehr wechselnder Geschwindigkeit. Versuche des Verf.'s, die dieser näher beschreibt, ergaben, daß sehr konzentrierte Lösungen nach dem Einleiten in einen Fluß in diesem oft mehrere Kilometer weit fluten können. Es kommt also viel auf gleichmäßige Mischung und auf eine möglichst starke Verdünnung der Endlaugen vor dem Eintritt in das öffentliche Gewässer an. Neben der Fischerei kommt die Landwirtschaft mit ihren Bedürfnissen an Tränk- und Rieselwasser bei der Verunreinigung der Flüsse mit Kali-Endlaugen in Betracht; ferner die Industrie mit ihren Anforderungen an reines Betriebswasser und tadelloses Kesselspeisewasser; weiter ist auch die Verwendung der Flüsse als Badewasser und für

Haushaltungszwecke (Waschwasser) zu berücksichtigen. Der Verf. bespricht den schädigenden Einfluß der Kaliwässer für diese verschiedenen Interessenten.

C. A. Neufeld.

S. Kohn und **L. Wessely**: Bestimmung der Kieselfluorwasserstoffsäure neben Salzsäure und Chlornatrium in den Abwässern der Kieselfluornatrium-Gewinnung. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 204.) — Bei der Gehaltsbestimmung der Kieselfluorwasserstoffsäure-Lösung (mit Natronlauge gegen Phenolphtalein heiß titrieren) seien für ein bestimmtes Volumen m ccm einer Normallösung verbraucht worden. Nach der Ausfällung mit konzentrierter Kochsalzlösung habe dasselbe Volumen des Abwassers (genau genommen das Volumen, welches unter Berücksichtigung der hinzugefügten Kochsalzlösung dem ersteren entspricht) n ccm der Normalnatronlauge (ebenfalls heiß gegen Phenolphtalein titriert) zur Neutralisation verbraucht. Da nun ein Mol. H_2SiF_6 6 Mol. NaOH verbraucht, die nach der Fällung eines Mol. H_2SiF_6 entstehende Salzsäure nur 2 Mol. NaOH, und weil es ferner bei überschüssigem Chlornatrium gleichgültig ist, ob man den nicht gefällten Anteil der Kieselfluorwasserstoffsäure als H_2SiF_6 oder als Na_2SiF_6 neben Chlornatrium in Lösung bestehend annimmt, so ergibt eine einfache Rechnung, daß die in dem verwendeten Volumen des Abwassers noch vorhandene Menge von Kieselfluorwasserstoffsäure $\frac{3\,n - m}{2}$ ccm der Titrierflüssigkeit äquivalent ist. Denn wenn Z der nicht gefällte Bruchteil der ursprünglich vorhandenen Menge von H_2SiF_6 ist, dann ist n äquivalent $\frac{m - Z}{3} + Z$ oder Z ist gleich $\frac{3\,n - m}{2}$. a Gramm H_2SiF_6, wenn 1 ccm der Natronlauge a Gramm Kieselfluorwasserstoffsäure anzeigt. Für die Berechnung der gebildeten Salzsäure ergibt sich aus $n - \frac{3\,n - m}{2}$ die Formel $\frac{m - n}{2}$. *C. A. Neufeld.*

Schoenfelder: Der heutige Stand der Ausbildung mechanischer Klärvorrichtungen und Schlammverarbeitungsanlagen in Deutschland. (Techn. Gemeindeblatt 1907, **10**, 189—193.)

Middeldorf: Der heutige Stand der Ausbildung mechanischer Klärvorrichtungen und Schlammverarbeitungsanlagen in Deutschland. (Entgegnung). (Techn. Gemeindeblatt 1907, **10**, 225—226.)

H. Schreib: Fortschritte in der Reinigung der Abwässer. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 1133—1134 u. 1157—1158.)

Die Abwässer der Stadt Bremen. (Techn. Gemeindeblatt 1907, **10**, 193—197.)

E. Rolants: Biologische Reinigung der Abwässer aus Stärkefabriken. (Rev. d'Hyg. 1906, **28**, 75; Chem.-Ztg. 1906, **30**, Rep. 165.)

R. Lauterborn: Bericht über die Ergebnisse der zweiten biologischen Untersuchung des Oberrheins auf der Strecke Basel-Mainz (30. April bis (12. Mai 1906.) (Arb. a. d. Kaiserl. Gesundh.-Amt 1908, **28**, 1—28.)

R. Lauterborn: Bericht über die Ergebnisse der dritten biologischen Untersuchung des Oberrheins auf der Strecke Basel-Mainz vom 9. bis 22. August 1906. (Arb. a. d. Kaiserl. Gesundh.-Amt 1908, **28**, 62—91.)

Marsson: Bericht über die Ergebnisse der zweiten am 12. Mai und vom 16. bis zum 22. Mai 1906 ausgeführten biologischen Untersuchung des Rheins auf der Strecke Weisenau-Mainz bis Coblenz-Niederwerth. (Arb. a. d. Kaiserl. Gesundh.-Amt 1908, **28**, 29—61.)

Marsson: Bericht über die Ergebnisse der dritten vom 15. bis zum 22. August 1906 ausgeführten biologischen Untersuchung des Rheins auf der Strecke Mainz bis Coblenz. (Arb. a. d. Kaiserl. Gesundh.-Amt 1908, **28**, 92—124.)

Gebrauchsgegenstände.

Technische Fette und Öle, Seifen, Harze, Wachse.

Welwart: Cottonöl in Wollschmalzen. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 359.) — Zwei Proben von Wollschmalzen, welche seitens des Spinners und Färbers zu verschiedenen Klagen Anlaß gaben, enthielten I. 18,5 % Fettsäure (Ölsäure als Natronseife), 37,0 % Neutralfett (Öl). II. 18,5 % Fettsäure (Ölsäure als Natronseife), 44,0 % Neutralfett (Öl). Das Neutralfett zeigte folgende Konstanten: Jodzahl 107, Verseifungszahl 193,5, Refraktometeranzeige (im Butterrefraktometer) 68,0, Schmelzpunkt der entsprechenden Fettsäuren 38° C. Diese Konstanten ließen auf Cottonöl schließen. Die Reaktionen nach Halphen und Bechi zeigten beim Vergleich mit reinem Cottonöl dasselbe Aussehen. Für den Mißerfolg bei Verwendung dieses Schmalzes ist somit als Ursache die Verwendung des halbtrocknenden Cottonöles anzusehen. *A. Hasterlik.*

W. Normann: Zur Kenntnis des chinesischen Holzöles. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 188.) — Der Inhalt der folgenden Mitteilung ist als eine Bestätigung der von Kitt über den gleichen Gegenstand veröffentlichten Angaben anzusehen. Als Verseifungszahl des wochenlang im zugeschmolzenen Glasrohr belichteten Öles wurden gefunden: 196,2, 196,1, bei unbelichtetem 195,1 195,5. Hiernach hat eine Polymerisation nicht, oder nur minimal stattgefunden, ein Befund, welchen die direkte Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Benzol bestätigte. Übereinstimmende Verseifungszahlen erhält man nur dann, wenn man die alkoholische Lösung mit dem Öle wenigstens einmal eindampfen läßt. Die bei der Bestimmung der Verseifungszahlen erhaltene klare Seifenlösung bleibt in verschlossenen Fläschchen im Dunklen tagelang unverändert, stellt man sie aber in die Sonne, so erfolgt in wenigen Stunden reichliche Ausscheidung feiner Kryställchen, so, daß die Lösung breiartig wird. Die lichtempfindliche Fettsäure ist demnach auch in der Form ihres Alkalisalzes der Einwirkung von Licht zugänglich; auch die freien Fettsäuren werden durch das Licht in die feste Form übergeführt. Das Festwerden des Öles durch Erhitzen erfolgt ebenso wie in offener Schale auch im zugeschmolzenen Glasrohr, ohne Sauerstoffaufnahme. Bei 290° verwandelt sich das Öl zu einer elastischen klebrigen Masse, die in den üblichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist, sich dagegen leicht verseifen läßt. Die Fettsäuren bilden eine zähflüssige, klare sirupähnliche hellbraune Flüssigkeit, welche auch nach zweijährigem Stehen nicht fest geworden ist. Die Verseifungszahl entspricht der der ursprünglichen Fettsäuren (202,9), während die Jodzahl von 161,9 auf 102 gesunken war, was auf eine Polymerisation schließen läßt. Erhitzte man Holzöl im eingeschmolzenen Rohr auf 300—320°, so betrug die Jodzahl der Fettsäuren 68,6; es war die Polymerisation also noch weiter fortgeschritten. Der Polymerisation durch Hitze unterliegen unter denselben Bedingungen und Erscheinungen auch das schon durch Licht festgewordene Öl, ähnlich auch die freien Fettsäuren des Holzöles, während das Licht auf das durch Erhitzung polymerisierte Öl keinen sichtbaren Einfluß mehr ausübt. *A. Hasterlik.*

J. Lewkowitsch: Moderne Ansichten über die Zusammensetzung von Seife. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1907, **26**, 590—593.) — Verf. beschäftigt sich mit den von Merklen veröffentlichten „Études sur la Constitution des Savons du Commerce dans ses Rapports avec la Fabrication“ (Marseille) und kann auf Grund eigener Untersuchungen dessen Befunde an Handelsseifen mit über 69 % wasserfreier Seife nicht bestätigen. Er verspricht sich bezüglich der Aufklärung der Zusammensetzung der Seife und insbesondere für die Seifenindustrie Erfolg von den Nutzanwendungen des Massenwirkungsgesetzes, der Phasenregel und der Kolloidchemie. *C. Mai.*

H. Reichenbach: Die desinfizierenden Bestandteile der Seifen. (Zeitschr. Hyg. u. Infektionskrankh. 1908, **59**, 296—316.) — Die Angaben über den Desinfektionswert der Seifen widersprechen sich so sehr, daß hieran die verschiedenartige Beschaffenheit der Seifen Schuld tragen muß; die Frage der Bedeutung der Seifen für die Desinfektionspraxis kann daher erst entschieden werden, wenn die Vorfrage erledigt ist, auf welchen Bestandteilen die bei vielen Seifen beobachtete Desinfektionswirkung beruht. Verf. ist bei seinen Untersuchungen nicht von den fertigen, im Handel befindlichen Seifen ausgegangen, sondern hat zunächst die einzelnen Bestandteile in reinem Zustande auf ihren Desinfektionswert geprüft, die sich in die drei Gruppen: fettsaure Salze, überschüssiges Alkali und Zusätze einteilen lassen. Es wurden selbst rein dargestellt die Kalisalze der gesättigten Säuren: Capron-, Capryl-, Nonyl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure; der ungesättigten Säuren: Öl-, Eruca-, Elaidin- und Linolsäure und in äquimolekularen Lösungen auf ihre Wirksamkeit gegen Bact. coli in Agarkultur geprüft. Von den Salzen der ungesättigten Säuren hat das Palmitat eine beträchtliche Desinfektionskraft entwickelt. Die $^1/_{40}$ N.-Lösung tötete B. coli in weniger als 5 Minuten ab (eine 1 %-ige Karbolsäurelösung noch nicht in 20 Minuten). Etwas schwächer wirkte das Stearat. Abnahme der Wirkung zeigte sich mit Abnahme der Molekulargröße, ausgenommen das Stearat, das hinter dem Palmitat zurückblieb, und der Konzentration. Zweifellos besitzen nach den Versuchen die Kalisalze der gesättigten Fettsäuren eine beträchtliche Desinfektionswirkung. Die Salze der ungesättigten Fettsäuren zeigten dagegen eine sehr viel schwächere Wirkung, sodaß sie an und für sich bei der Desinfektionswirkung der Seifen nicht in Betracht kommen. Hieraus erklärt sich, daß z. B. der Sapo kalinus der Pharmakopöe, der nur aus Leinöl bereitet wird, keine erhebliche Desinfektionswirkung besitzt. Wenn die gewöhnlichen Schmierseifen eine solche in beträchtlichem Grade zeigen, so müssen sie erhebliche Mengen von gesättigten Fettsäuren enthalten, oder ihre Wirksamkeit anderen Bestandteilen verdanken. — Bei der Bewertung des freien Alkalis ist neben dem in wässeriger Seifenlösung hydrolytisch abgespaltenen Alkali das bei fast allen Seifen vorhandene überschüssige Alkali in Betracht zu ziehen. Die Ergebnisse der Versuche mit käuflichen Schmierseifen zeigten, daß im großen und ganzen die Desinfektionswirkung dem Gehalt an überschüssigem Alkali parallel ging, daß aber die gefundenen Mengen in keinem Falle auch nur annähernd zur Erklärung der Wirkung ausreichten. Ob die hydrolytische Spaltung wesentlich an der Desinfektionswirkung der fettsauren Salze beteiligt ist, läßt sich nicht unmittelbar durch Versuche feststellen, da hierzu nur die wässerigen Lösungen benutzbar sind, die Wirkung der unzersetzten Seife daher nicht festgestellt werden kann. Es ist jedoch mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß eine Erhöhung der hydrolytischen Spaltung eine Erhöhung der Desinfektionswirkung zur Folge hat. Mit dieser Annahme steht im Einklang, daß bei den Salzen der gesättigten Fettsäuren die Hydrolyse viel größer ist als bei den der ungesättigten und daß bei den einzelnen Gliedern der gesättigten Fettsäuren die Hydrolyse mit der Molekulargröße zunimmt. Die scheinbare Ausnahme, daß das Palmitat etwas stärker desinfiziert, entspricht der Erscheinung, daß auch bezüglich der Hydrolyse, abgesehen von stark verdünnten Lösungen, das Palmitat dem Stearat voransteht. Auch die auffällig langsame Abnahme der Desinfektionswirkung mit steigender Verdünnung bei den Salzen der höheren Fettsäuren (Stearat bis Myristat) kann vielleicht durch die Annahme der Beteiligung des hydrolytisch abgespaltenen Alkalis erklärt werden, denn auch die Hydrolyse nimmt mit steigender Verdünnung zu. Die Desinfektionskraft der Seifen ist nun aber nicht als reine Alkaliwirkung aufzufassen, da sie viel stärker ist als sie vom Kali allein ausgeübt würde, wie aus einem Vergleich mit den Zahlen für reine Kalilösungen hervorgeht. Es ist daher eine Kombination der Wirkungen von Alkali und Seife anzunehmen. Derartige Erhöhungen der Desinfektionskraft für

Mischungen von Desinfizienten sind ja auch sonst nachgewiesen. — Von Konradi ist behauptet worden, daß die desinfizierende Kraft der Seifen allein auf ihrem Gehalt an Riechstoffen beruhte. Verf. hat durch einen Versuch mit dem häufig zur Parfümierung benutzten Tropineol festgestellt, daß dieses deutlich desinfizierende Wirkung besitzt; es ist daher nicht unmöglich, daß bei manchen Seifen durch die Parfümierung eine Erhöhung der Desinfektionswirkung hervorgerufen wird. Da Harzseifen vielfach einen Zusatz zu Schmierseifen bilden, so wurde auch eine mit Kolophonium hergestellte Seife geprüft; die Desinfektionswirkung war aber nicht sehr groß, sie stand den Salzen der gesättigten Fettsäuren erheblich nach, wenn sie auch die der Oleate etwas übertraf. Ein mäßiger Zusatz von Harzseife wird also die Desinfektionskraft einer Seife nicht ausschlaggebend beeinflussen können. *G. Sonntag.*

David Wesson: Baumwollseife. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1907, **26**, 595.) — Die bei der Reinigung des rohen Baumwollsamenöles mit Natronlauge erhaltenen Abfälle stellen eine halbflüssige, gelbe bis dunkelgrüne oder rote, an der Luft schwarzwerdende Masse dar. Das spezifische Gewicht schwankt von 0,970—1,04. Der Geruch ist fischartig, von Methylamin herrührend. Die Untersuchung eines Musters ergab: Wasser 36, wasserfreie Fettsäuren 48,5, Glycerin 3,98, Natriumoxyd 3,2, Farbstoffe 2,42, organische Stoffe 5,8 %. Zur Überführung in Seife muß das Produkt mit geringem Überschuß von Ätznatron gekocht und ausgesalzen werden. Für sich ist die Baumwollseife zu weich und wird daher mit Seifen von härterer Beschaffenheit, Harzseifen u. s. w. vermischt. *C. Mai.*

G. Bouchard: Über die Dichte der Seifen. (Annal. Chim. analyt. 1907, **12**, 192—194.) — Die gewöhnlichen Verfahren für die Bestimmung des spezifischen Gewichtes sind bei Seifen wenig anwendbar. Daher kommt es, daß diese Bestimmung bei der Seifenanalyse meist unterlassen wird, obwohl ihre Ausführung von nicht untergeordnetem Interesse ist. Verf. verfährt folgendermassen: Er schneidet aus der Mitte der Probe einen Würfel von 10—20 g aus und hängt ihn an einem sehr dünnen Faden über der einen Wagschale einer Wage auf. Auf die Wagschale stellt er dann ein Gefäß mit einer Flüssigkeit, in der Seife unlöslich ist, von der Dichte d. Neben dieses Gefäß legt er ein Gewichtstück P, das schwerer ist als die Seifenprobe und tariert nun die Wage. Nun wird das Seifenstück mitten in die Flüssigkeit eingetaucht. Das Gleichgewicht ist gestört und wird durch Auswechseln des Gewichtes P gegen ein leichteres p wieder hergestellt. Der Faden wird darauf zerschnitten, sodaß die Seife in die Flüssigkeit auf den Boden des Gefäßes fällt. Das abermals gestörte Gleichgewicht wird durch Ersatz von p gegen ein anderes Gewicht p_1 von neuem wieder hergestellt. $P-p_1$ ist dann das Gewicht des Seifenstückes; $P-p$ das des gleichen Volumens Wasser. Das gesuchte spezifische Gewicht D ist dann $= d \cdot \frac{P-p_1}{P-p}$. Als Flüssigkeit verwendet Verf. rektifizierte Terpentin-Essenz. Das Verfahren wurde auf eine große Zahl von französischen Seifen angewandt. Eine Anzahl von Zahlen werden mitgeteilt, aus denen sich ergibt, daß man mit der einfachen Dichtebestimmung schon einen Schluß auf die Reinheit der Seife ziehen kann. In Gemeinschaft mit der Ermittelung des Gehaltes an Fettsäuren kann man durch diese Bestimmung ohne weiteres entscheiden, ob eine Seife von Natur aus reich an Fettsäuren ist oder ob sie es erst durch Austrocknen geworden ist. *J. Tillmans.*

Nathaniel J. Lane: Bestimmung von Rizinusöl in Mischungen, Seifen u. s. w. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1907, **26**, 597.) — Zur Untersuchung sind 3—3,5 g des Öles oder der Fettsäuren nötig. Wenn die Probe sulfoniert ist, wird eine entsprechende Menge vorher zwei Stunden mit verdünnter Salzsäure (1 : 5) unter Schütteln gekocht, mit Äther ausgeschüttelt und die

ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, bis sie säurefrei ist. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der gewogene Rückstand durch Kochen mit Alkohol und etwa 1 g Ätzkali verseift. Nach Zusatz eines Tropfens Phenolphthaleinlösung wird mit Essigsäure schwach angesäuert und dann Normalnatronlauge bis zur schwachen Rotfärbung zugesetzt, worauf die Flüssigkeit in eine kochende Mischung von 200 ccm Wasser und 30 ccm 10 %-iger Bleiacetatlösung, die sich in einem Erlenmeyer-Kolben von 500 ccm befindet, langsam eingegossen wird. Das Kochen wird 5—6 Minuten fortgesetzt, der Kolben dann unter einem Wasserstrahl abgekühlt und solange geschüttelt, bis die Bleiseife an der Wandung festsitzt und die Flüssigkeit fast klar erscheint. Ist sie milchig, so ist das ein Zeichen der unvollständigen Desulfonierung, die alsdann wiederholt werden muß. Die wässerige Lösung wird abgegossen und nötigenfalls filtriert. Der Kolbeninhalt wird auf dem Dampfbade geschmolzen, abgekühlt und noch vorhandenes Wasser entfernt. Darauf wird mit 10 ccm Petroleumäther erwärmt und dann mit 75—80 ccm Petroleumäther am Rückfluß gekocht. Die Lösung wird in einen in 5 ccm geteilten Glascylinder von 500 ccm gebracht, der Erlenmeyer-Kolben mit kochendem Petroläther nachgespült, bis dessen Gesamtmenge 200—225 ccm beträgt, die Bleiseife ebenfalls möglichst vollständig in den Cylinder gebracht, mit Petroläther vom Siedepunkt 28—30° bis 500 ccm aufgefüllt und eine Minute gekocht. Nach dem Stehen über Nacht an kühlem Ort wird von 250 ccm der klaren Lösung der Petroläther bis auf 75—80 ccm abdestilliert, der Rückstand im Scheidetrichter mit 10 ccm 10 %-iger Essigsäure zersetzt, mit Wasser bis zur Neutralität gegen Phenolphthalein gewaschen und mit einem Tropfen $^1/_{10}$ N.-Natronlauge alkalisch gemacht. Die Flüssigkeit wird sodann in einem Erlenmeyer-Kolben von 200 ccm destilliert, bis fast aller Petroläther ausgetrieben ist, und nach Zusatz von 50 ccm neutralem Alkohol mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge titriert. Deren Menge mit 0,0282 multipliziert, gibt die Ölsäure. Deren Gewicht, multipliziert mit 100 und dividiert mit 80 ergibt das neben dem Rizinusöl vorhandene andere Öl. Durch Verdoppelung dieses Gewichtes und Abziehen von dem ursprünglich angewandten Gewicht erhält man das Rizinusöl. *C. Mai.*

P. Grilot: Direkte Titration des Gesamtalkalis und freien Alkalis in den Seifen. (Bull. Scienc. Pharmacol. 1907, **14**, 72—74.) — Verf. bespricht die für die Bestimmung des Gesamt-Alkalis und freien Alkalis üblichen Methoden und schlägt für die Bestimmung des Gesamt-Alkalis folgendes Verfahren vor: 2 g Seife werden mit etwa 100 ccm kochendem Wasser gelöst. Man fügt 5—6 Tropfen einer 1 %-igen wässerigen Congorotlösung zu und titriert mit $^1/_2$ N.-Salz- oder Schwefelsäure auf Rot, wobei man darauf achtet, daß die Seifenlösung eine Temperatur von ungefähr 70—80° behält. Der Umschlag soll vollkommen scharf sein mit einem Tropfen Säure. Die Vergleichsbestimmung mit diesem und den üblichen Verfahren haben vollkommen übereinstimmende Werte geliefert. Eine einfache und genügend genaue Methode für die Bestimmung des freien Alkalis ist die Titration der wässerigen Seifenlösung mit $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure unter Verwendung von Phenolphtalein als Indikator. *J. Tillmans.*

R. Majima und **S. Chō:** Über einen Hauptbestandteil des japanischen Lackes. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1907, **40**, 4390—4393.) — Der japanische Lack (Kiurushi) ist ein flüssiges Sekret aus dem im Sommer zu seiner Sammlung absichtlich verletzten Stamm einer Art von Pflanzen (Rhus vernicifera Dc.), welche meistens in Ostasien gedeihen. Seine Verwendung als Anstrichmittel für die berühmt gewordenen japanischen Lackarbeiten hängt mit der Anwesenheit eines aus dem Sekret durch Alkohol ausziehbaren Bestandteiles zusammen, welchen Yoshida zuerst isolierte und welchem er den Namen Urushinsäure beilegte. Diese macht 60—80 % der Lackflüssigkeit aus, je nach Pflanzenart, Jahreszeit und Herkunft;

sie gibt dem Lack die vortrefflichen Eigenschaften als Anstrichmittel. Die mit dieser Säure von verschiedenen Forschern angestellten Versuche haben keinen genauen Einblick in die Konstitution dieser Säure ergeben. Verff. erhielten ihr Untersuchungsmaterial aus der Plantage in Hatanomura, Kanagawaken, etwa 40 Meilen westlich von Yokohama. Die aus diesem Material durch absoluten Alkohol ausgezogene rohe Urushinsäure wurde nach Abdestillieren des Alkohols wieder mit einer größeren Menge Petroläther behandelt und der darin lösliche Anteil näher untersucht. Die Säure hatte folgende Zusammensetzung: C 79,65 %, H 9,75 %. Die alkoholische Lösung reduziert Silberlösung; Bleiessig erzeugt einen Niederschlag, Eisenchlorid eine schwarzgrüne Färbung. Sie wird durch Alkali ebenfalls schwarzgrün gefärbt und an der Luft leicht oxydiert; sie liefert Acetyl- und Benzoylderivate; diese Eigenschaften erinnern an diejenigen der mehrwertigen Phenole. Die trockene Destillation lieferte verschiedene Kohlenwasserstoffe und mehrwertige Phenole; ein einfacher aromatischer Kohlenwasserstoff oder ein gewöhnliches Terpen wurde nicht gefunden. Bei Oxydation der Säure mittels Salpetersäure konnten Korksäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure isoliert werden. Nach Methylierung der Urushinsäure wurde eine Substanz erhalten, welche nicht mehr die phenolartigen Reaktionen des Ausgangsmaterials zeigte, durch alkoholische Kalilauge nicht mehr leicht verseift, durch Salpetersäure nicht mehr leicht oxydiert wurde. Die Acetylierung der Säure gelingt leicht; es resultiert eine schwach gefärbte, durch alkoholische Kalilauge leicht verseifbare Substanz. Die Acetylbestimmung stößt auf Schwierigkeiten, da die Säure durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auch eine Veränderung erleidet und flüchtige Säuren liefert. Zweifellos ist der größere Teil des Sauerstoffes in der Urushinsäure in der Form von phenolischem Hydroxyl vorhanden und enthält die Säure eine große Kohlenwasserstoffgruppe. *A. Hasterlik.*

R. Schaal: Über hochschmelzende Säuren des Japanwachses, insbesondere über Nonamethylendicarbonsäure. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1907, **40**, 4784—4788.) — L. A. Eberhardt untersuchte die bei 117,5° schmelzende Japanwachssäure und nahm für sie die Formel $C_{20}H_{38}O_4$ als wahrscheinlich, während Geitel und van der Want die Formel $C_{22}H_{42}O_4$ angaben. Die Untersuchungen des Verf.'s ergaben dagegen unzweideutig, daß in dem untersuchten Japanwachs mehrere hochmolekulare Säuren von benachbarten Schmelz- und Siedepunkten enthalten waren und zwar augenscheinlich höhere Homologe der Oxalsäurereihe, und daß der Säure die Formel $C_{21}H_{40}O_4$ zukommen müsse. Dargestellt wurde das Silbersalz und dieses durch Erwärmen mit Äthyljodid und Alkohol auf 100° in den Äthylester übergeführt, ferner das Diamid durch Einfließenlassen des rohen Säurechlorids in eine mittels Kältemischung abgekühlte wässerige Ammoniaklösung. Ein einwurfsfreier Nachweis dafür, daß die vorliegende Dicarbonsäure wirklich die Zusammensetzung $CO_2H(CH_2)_{19}CO_2H$ hat, ließ sich durch glatte Überführung derselben in das Normalnonadekan $C_{19}H_{40}$ erbringen. Selbst die ungesättigte Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$ gibt glatt Heneikosylen, das unter 12 mm Druck bei 201—202° siedet, roh gegen +3° schmilzt, ein Bibromid $C_{21}H_{42}B_{12}$ liefert und sich mittels Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Einschmelzrohr zu Normalheneikosan $C_{21}H_{44}$ reduzieren läßt. Es ließ sich nun aus der im Vakuum zuerst erhaltenen Fraktion 106—113° durch trockene Destillation mit Barythydrat das Normaloctadecan $C_{18}H_{38}$, sowie das Normalheptadecan $C_{17}H_{36}$ in einer zur Charakterisierung genügenden Reinheit isolieren; daneben resultierte aus dieser Fraktion auch noch etwas Nonadecan. Daraus folgt, daß neben der Säure $C_{21}H_{40}O_4$ auch geringere Mengen der Säuren $CO_2H(CH_2)_{18}CO_2H$ und $CO_2H(CH_2)_{17}CO_2H$ im Japanwachs auftreten. *A. Hasterlik.*

Welward: Verfälschung von Naturschellack. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 143.) — Einige in letzter Zeit untersuchte Muster von angeblich natürlichem Schellack erwiesen sich bei ihrer Verwendung für Appretur- und Politurzwecke als vollkommen

unbrauchbar. Die Proben zeigten wohl gegen hochprozentigen Alkohol natürliche Löslichkeitsverhältnisse, waren aber in heißer Boraxlösung sehr unvollständig löslich. Die aus heißer Boraxlösung gewonnenen, mit Wasser wiederholt gewaschenen Rückstände betrugen 50—75 %. Natürliche Harze, wie Kolophonium und andere alkohollösliche Harze, Leinölsäure, Olein, welche bei der Herstellung von Schellackersatzmitteln Verwendung finden, waren nicht nachweisbar. In den wässerigen Auszügen der gepulverten Muster ließen sich freie Schwefelsäure, Aldehyd und Phenol nachweisen. Es lag der Gedanke an die Kondensationsprodukte aus Phenolen und Aldehyden nahe, welche unter gewissen Bedingungen hergestellt alkohollöslich sind und mit natürlichem Schellack in verschiedenen Verhältnissen zusammengeschmolzen das Aussehen von natürlichem Schellack zeigen. In ihrer Verwendung erwiesen sich die Proben in jeder Hinsicht als unbrauchbar. *A. Hasterlik.*

G. Buchner: Über die Verseifung des Bienenwachses. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 126.) — Bohrisch befürwortet für Bienenwachs eine Verseifungsdauer von 2—3 Stunden, wenn man als Wärmequelle das lebhaft kochende Wasserbad anwendet, sowie eine Verseifungsdauer von 5—6 Stunden, wenn man auf dem Asbestdrahtnetz über freier Flamme erhitzt, mit der Begründung, daß die außereuropäischen Wachsarten schwieriger verseifbar seien, als die inländischen. Nach Erfahrungen des Verf.'s, die sich auf die Untersuchung von vielen tausend Wachsproben jeglichen Ursprungs gründen, ist die von verschiedenen Seiten ausgesprochene Ansicht, daß es leichter und schwerer verseifbare Bienenwachse gebe, unzutreffend. Die Verseifungsdauer richtet sich nicht nach der Wachssorte, sondern sie ist abhängig vom Wassergehalte des zur Verseifung benutzten Alkohols bezw. der alkoholischen Kalilösung. Bei Einhaltung der nachstehenden Bedingungen, kann man sicher sein, daß jedes Bienenwachs in einer Stunde vollständig hydrolisiert wird: 1. Die Verwendung von absolutem oder mindestens 96 %-igem Alkohol, sowohl zur Zugabe zum Wachs, als auch zur Herstellung der alkoholischen Kalilösung, selbstverständlich ohne jeden Wasserzusatz. Verf. verwendet zur Herstellung der Kalilösung absoluten Alkohol und nimmt zur vorübergehenden Säurebestimmung 96 %-igen Alkohol, sodaß der Wassergehalt der ganzen Flüssigkeit höchstens 3 % beträgt. 2. Starkes Kochen auf dem Asbestdrahtnetz über freier Flamme, am besten in der Weise, daß die Kalilösung zeitweilig konzentrierter auf das Wachs einwirkt, was leicht durch Einschaltung eines Soxhlet'schen Extraktionsapparates als Rückflußkühler erreicht wird. 3. Richtiger Überschuß an Kalilösung (auf 3,6 g Wachs mindestens 35 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Kalilösung). 4. Einstündige Verseifungsdauer, vom Momente des Kochens an gerechnet. Je wasserfreier das Verseifungsmedium ist, desto leichter geht die Hydrolyse des Bienenwachses vor sich. In absolutem Alkohol vollzieht sich die Verseifung des Bienenwachses nicht sehr viel schwieriger als diejenige der Glyceride; der Unterschied ist eigentlich nur der, daß die Glyceride sich auch bei einem Wassergehalt des Verseifungsmediums bis zu 30 % noch schnell vollständig verseifen, während eine gleich leichte Verseifung bei den Wachsarten erst bei nahezu wasserfreiem Lösungsmittel erreicht wird. Die Verseifungsdauer richtet sich demnach ganz nach dem Wassergehalt des Alkohols und der alkoholischen Kalilösung. Selbst das als schwer verseifbar geltende Carnaubawachs ist unter den angegebenen Umständen in einer Stunde vollständig verseift.

A. Hasterlik.

R. Berg: Über die Untersuchung des Bienenwachses. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 527—539.) — Die Verseifungsdauer beim Bienenwachs muß, da die einzelnen Wachsarten in ihrer chemischen Zusammensetzung ungleichartig sind, jeweils eine verschiedene sein. Jedenfalls genügt es nicht, ½ Stunde oder 1 Stunde lang zu verseifen, vielmehr muß die Verseifung 5—6 Stunden währen. Neben der Verseifungszahl muß noch die Buchner'sche Zahl und die Jodzahl ausgeführt werden. Letztere

ist nur dann einwandfrei, wenn die Einwirkung des Jodgemisches auf das Fett mindestens 12 Stunden dauert. Verf. unterscheidet zwischen ost- und südasiatischen Wachsen und anderen Wachsen. Erstere zeigen eine Säurezahl von 6,3—9,0, Esterzahl 85,5—99,5, Buchner'sche Zahl 2—6,2, Jodzahl 6,9—12,2. Letztere besitzen eine Säurezahl von 17,5—23,65, Esterzahl 69,6—84,9, Buchner'sche Zahl 2—9,2, Jodzahl 5,8—13,3. Während das Verhältnis zwischen Säure- und Esterzahl in der ersten Gruppe 1 : 9,9—14,9 ausmacht, ist dasselbe Verhältnis in der zweiten Gruppe nur 1 : 2,9—4,5. Dabei sind aber die Verseifungszahlen ziemlich konstant und in beiden Gruppen ziemlich dieselben, nämlich 93,2—106,1 zu 91,3—106,5. Falls ein verdächtiges Wachs normale Verseifungszahl, Buchner'sche Zahl und Jodzahl besitzt, ist es als echtes Bienenwachs zu erklären. *A. Hasterlik.*

G. Buchner: Verhalten des Bienenwachses zu Äther bei gewöhnlicher Temperatur. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 570—571.) — Äther löst bei gewöhnlicher Temperatur Wachs aus wachshaltigen Bindemitteln nicht vollständig. Es empfiehlt sich, die Extraktion mit warmem Äther, oder noch besser mit Tetrachlorkohlenstoff vorzunehmen. Bei Behandlung des Wachses mit Äther bei gewöhnlicher Temperatur löst sich in diesem vor allem ein größerer Teil der Cerotinsäure, der Farbstoffe, der Kohlenwasserstoffe, dagegen ein geringerer Teil der Wachsester und des Ceroleins. In Äther ungelöst bleibt ein geringerer Anteil der Cerotinsäure und der Hauptanteil der Wachsester. Rechnet man die Zahlen auf Cerotinsäure und Palmitinsäure-Melissylester um, so ergibt sich folgendes:

	Cerotinsäure	Ester	Verhältnis von Cerotinsäure zu Ester
Ursprüngliches Wachs . . .	14,2	92,4	1 : 6,5
Ätherlöslicher Anteil . . .	8,7	15,8	1 : 1,8
Ätherunlöslicher Anteil . .	5,9	73,0	1 : 12,3

A. Hasterlik.

F. Ulzer und **P. Pastrovich:** Jahresbericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der Fette und Naphthaprodukte in den Jahren 1905 und 1906. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 747—748, 770—771 u. 779—781.)

G. Bornemann: Fortschritte auf dem Gebiete der Fettindustrie, Seifen- und Kerzenfabrikation. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 637—638 u. 667—668.)

K. Halpern: Über das Härten der Ölsäure nach Knorre. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 845.)

S. Vreven: Neue Reaktion des Dorschlebertrans. (Annal. Pharm. 1906, 97.)

A. Mitarewski: Über die Beschaffenheit des Leinöls und der Leinkuchen im Zusammenhang mit verschiedenen Lösungsmitteln und physikalischen Bedingungen. (Westnik. gigieni 1906, **42**, 578; Chem.-Ztg. 1906, **30**, Rep. 241.

Bergo: Erfahrungen bei Verwendung von Maisöl zur Seifenfabrikation. (Seifensieder-Ztg. 1906, **33**, 373; Chem.-Ztg. 1906, **30**, Rep. 241.)

P. S. Steinheil: Über den Satz des Sonnenblumenöls. (Westnik. shirow. promysl. 1906, **7**, 62; Chem.-Ztg. 1906, **30**, Rep. 206.)

J. Petrow: Über die Firnisse aus Mohn-, Sonnenblumen- und Hanföl. (Seifensieder Ztg. 1906, **33**, 921—923, 972—973, 992—994 u. 1073—1074; Chem. Zentrbl. 1907, I, 314)

Fr. O. Koch: Der Talerkürbis (Telfairia pedata) als Öl liefernde Pflanze. (Seifenfabrikant **27**, No. 31; Chem. Rev. Fett- und Harzind. 1907, **14**, 225—226.)

Zwei neue Öle. (Seifenfabrikant 1906, **26**, 500; Chem.-Ztg. 1906, **30**, Rep. 206.)

L. Donelly: Verwertung minderwertigen Materials, insbesondere des Lederfettes zur Stearinfabrikation. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 499.)

P. Krebitz: Das Münchener Glyceringewinnungs- und Verseifungsverfahren. (Seifenfabrikant 1906, **26**, 525; Chem.-Ztg. 1906, **30**, Rep. 205—206.)

Heilbronner: Auf halbwarmem Wege hergestellte Toiletteseifen. (Soap Gaz. and Perfum. 1906. **8**, 196; Chem.-Ztg. 1906, **30**, Rep. 241.)

A. Mannig: Alabaster-Seife. (Seifen-Ztg. 1906, 33, 826; Chem.-Ztg. 1906, 30, Rep. 241.)

C. H. T. Jönsson: Über die Seifenindustrie in Amerika. (Chem.-Ztg. 1907, 31, 242—243.)

Ein dunkles Dammarharz aus Assam. (Oil and Col. Journ. 1906, 29, 1793; Chem.-Ztg. 1906, 30, Rep. 259.)

R. Namias: Über den Einfluß der Harze auf das Verbleichen der Spirituslacke am Licht. (Monit. scientif. 1906, 265—266; Chem.-Ztg. 1906, 30, Rep. 259.)

Ch. Coffignier: Untersuchung einiger amerikanischer Kopale. (Bull. Soc. Chim. Paris 1906 [3], 35, 1143—1150; Chem. Zentrbl. 1907, I, 517.)

Patente.

Halvor Breda in Charlottenburg: Verfahren zur Extraktion von Fetten aus ihren Gemischen mit Seifen und Salzen, Oxyden oder anderen anorganischen Stoffen. D.R.P. 181400 vom 30. November 1904. (Patentbl. 1907, 28, 1172.) — Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Extrahieren von Fetten aus Gemischen mit anderen Substanzen, insbesondere zum Abscheiden von Fettstoffen aus Gemischen mit Seifen und Salzen usw. Man hat bereits vorgeschlagen, als Extraktionsmittel für diese Zwecke Aceton zu verwenden. Es wurde nun gefunden, daß sich besser als Aceton seine Homologen mit höherem Molekulargewicht für den genannten Zweck eignen und zwar besonders diejenigen, welche zwischen 67 und 170° sieden. Die Vorzüge dieser Homologen gegenüber dem Aceton bestehen darin, daß sie wesentlich wohlfeiler sind und infolge ihrer geringen Flüchtigkeit weniger Materialverluste verursachen. Ein ganz wesentlicher Unterschied und Vorzug ist ferner, daß die Lösungsfähigkeit der höheren Ketone für Fette in der Kälte bezw. bei nur wenig erhöhter Temperatur mit steigendem Molekulargewicht zunimmt und die Lösungsfähigkeit für Wasser und wasserlösliche Substanzen in gleichem Maße abnimmt. Die Verwendung der höheren Ketone als Extraktionsmittel ist von besonderer Wichtigkeit bei der glatten Trennung der Seifen von den unverseiften Anteilen des Rohwollfetts.

Halvor Breda in Charlottenburg: Verfahren zur Extraktion von Fetten aus ihren Gemischen mit Seifen und Salzen, Oxyden oder anderen anorganischen Stoffen. D.R.P. 181401 vom 19. März 1905; Zusatz zum Patente 181400 vom 30. November 1904. (Patentbl. 1907, 28, 1172.) — Die Erfindung betrifft eine Verbesserung des durch das Hauptpatent geschützten Verfahrens, welche darin besteht, daß die höher siedenden Homologen des Acetons bei einer solchen Temperatur angewendet werden, daß außer den Fetten auch die Seifen gelöst werden, welch' letztere dann durch Abkühlen wieder ausgeschieden werden. Um bei dieser Arbeitsweise dem Gelatinieren der erkaltenden Lösung vorzubeugen und eine glatte Abscheidung der Seife in filtrierbarer Form zu ermöglichen, werden den höher siedenden Ketonen einige Prozente von niedriger siedenden Ketonen hinzugefügt. *A. Oelker.*

Gesetze, Gesetz-Entwürfe, Verordnungen u. s. w., Gerichts-Entscheidungen.

Trink- und Gebrauchswasser.

Württemberg. Rechtsprechung. Urteil des Kgl. Schöffengerichts Stuttgart-Cannstatt betr. Mineralwässer. (Nach einer Abschrift des Urteils.) — In der Strafsache gegen den Mineralwasserhändler E. D. und dessen Ehefrau E. D., wohnhaft in U., wegen Betrugs und Nahrungsmittelfälschung hat das Kgl. Schöffengericht Stuttgart-Cannstatt in der Sitzung vom 28. Januar 1908 für Recht erkannt: Die Angeklagten werden wegen zweier Vergehen des Betrugs i. S. §§ 263, 47, 74 St.G.B., wovon eines mit einem Vergehen der Nahrungsmittelfälschung i. S. des § 10 Z. 1 und 2 des Nahrungsmittelgesetzes in einer Handlung zusammentrifft, verurteilt und zwar der Angeklagte E. D. zu den Geldstrafen von 60 und 40 M., im ganzen zu der Geldstrafe von 100 M., im Uneinbringlichkeitsfalle zu der Gefängnisstrafe von 12 und 8 Tagen; die Angeklagte E. D. zu den Geldstrafen von 35 und 25 M., im ganzen zu der Geldstrafe von 60 M., im Uneinbringlichkeitsfalle zu der Gefängnisstrafe von 7 und 5 Tagen; beide Angeklagten zu den Kosten des Verfahrens.

Gründe: Auf Grund der teilweisen Einräumung der Angeklagten, der beeidigten Aussagen der Zeugen, der Gutachten der Sachverständigen Dr. M., Th. und B., der Zusammenstellungen der Untersuchungen des städtischen Laboratoriums, und der Zusammenstellung der bei D. vorgefundenen Verschlußstreifen konnten folgende tatsächliche Feststellungen getroffen werden:

I. Die Angeklagten betrieben seit 1904 in U. einen Handel mit natürlichen Mineralwässern, und zwar Löwensprudel, Überkinger- und Teinacherwasser-Sprudel, Gerolsteinersprudel und Göppinger Wasser. Während die Angeklagten alle die erwähnten Wässer, außer Löwensprudel vom Mineralwasserhändler B. in St. beziehen, bekommen sie den Löwensprudel von ihrem Vater, bezw. Schwiegervater W. D., dem Besitzer der Mineralquelle „Löwensprudel" in O., unentgeltlich geliefert. Neben diesem Handel stellen die Angeklagten in ihrem Geschäft Limonade und ein aus Leitungswasser unter Zusatz von Chloriden und Kohlensäure bestehendes Getränk her. Die Geschäftsarbeiten erledigen die Angeklagten in der Art, daß die Frau die Fabrikation dieser Getränke vorwiegend zu besorgen hat, während der Mann den Kunden das Wasser zuzuführen und neuen Bedarf in St. zu holen hat und nur in der übrigen Zeit im Geschäftsbetrieb tätig ist. — Anläßlich einer allgemeinen Besichtigung der Limonadenfabriken in St. und Vororten durch Polizeiinspektor G. und einen Beamten des städtischen Laboratoriums, wurde von diesen beiden am 7. August 1907, auch das D.'sche Geschäft besucht. Bei der Geschäftsbesichtigung fiel eine gefüllte Teinacherwasser-Flasche auf, an der der Verschlußstreifen fehlte. Diese nahmen die Kontrollbeamten zu sich und übergaben sie dem städtischen Laboratorium zur Untersuchung. An demselben Tag wurde dem G. im Gasthaus z. U., wo er einkehrte, auf sein Begehr eine Flasche Überkingersprudel gegeben, die ebenfalls keinen Verschlußstreifen aufwies. Dieser Umstand und der etwas sonderbare Geschmack dieses „Überkingersprudels" veranlaßten den Polizeiinspektor nochmals eine Flasche Überkingersprudel zu bestellen, diese durch Schutzmann H. in eine reine Flasche umfüllen zu lassen und dieses Wasser ebenfalls dem Laboratorium zur Untersuchung zu schicken. Die angestellten Erhebungen ergaben, daß auch dieses Wasser von D. geliefert war. Die im städtischen Laboratorium vorgenommenen Untersuchungen ergaben, daß in jener Teinacherwasser-Flasche, die im Betrieb des D. mitgenommen worden war, kein Teinacherwasser. sondern Löwensprudel war, und daß das Mineralwasser, das Wirt Z. seinen Gästen als Überkingersprudel vorsetzte, kein solcher war, vielmehr ein aus Leitungswasser unter Zusatz von Chloriden und Kohlensäure nachgemachter Überkingersprudel. Die Ergebnisse der Untersuchung veranlaßten den Polizeiinspektor am 9. August nachmittags noch einmal das D.'sche Geschäft zu besuchen. Bei dieser Besichtigung bemerkte G., daß 96 Teinacherwasser-Flaschen ohne Verschlußstreifen waren, bezw. nur Bruchstücke von solchen aufwiesen. Im Abfüllraum des Geschäfts fanden sich an diesem Nachmittag 11 leere und 6 frischgefüllte Teinacherwasser-Flaschen und neben diesen volle und leere Löwensprudel-Flaschen. Auf einer Teinacherwasser-Flasche war noch ein Trichter aufgesetzt. Da es unter diesen Umständen offensichtlich war, daß Löwensprudel in Teinacherwasser-Flaschen umgefüllt wurde, hielt dies G. der Frau D., die an diesem Tage allein im Geschäft war, vor und erhielt von dieser die Antwort: Ihr Schwiegervater in O., der Besitzer der Quelle Löwensprudel, habe um leere Löwensprudel-Flaschen geschrieben; sie fülle daher jetzt den Löwensprudel in Teinacherwasser-Flaschen um, den sie dann selbst trinken würden; die (oben erwähnten) 96 Teinacherwasser-Flaschen ohne Verschlußstreifen enthielten auch Löwensprudel, den sie ebenfalls selbst verwenden würden zum Verdünnen ihres sauren Weines. Von den frischgefüllten Teinacherwasser-Flaschen und von dem zum Umfüllen bereitgestellten Löwensprudel wurden je 2 Proben entnommen, die nach den Untersuchungen des städtischen Laboratoriums Löwensprudel enthielten und somit die Vermutung des G. und die Angaben der Ehefrau D. bestätigten. Außer jenen 96 Teinacherwasser-Flaschen ohne Verschlußstreifen fand G. noch 52 Teinacherwasser-Flaschen mit Verschlußstreifen. Von diesen wurden 2 Flaschen mit unverdächtigen und 2 mit verdächtigen Verschlußstreifen mitgenommen. Die durch das städtische Laboratorium angestellte Untersuchung ergab, daß auch in 2 von diesen mit Verschlußstreifen mit dem Aufdruck „Teinacher Hirschquelle" versehenen Teinacherwasser-Flaschen Löwensprudel enthalten war und zwar in den Flaschen mit verdächtigen Verschlußstreifen, die sich als zusammengeklebt erwiesen. Außer diesen Teinacherwasser-Flaschen entdeckte G. noch eine große Anzahl von Überkingersprudel-Flaschen, die keinen Verschlußstreifen mit dem Aufdruck „Überkingersprudel", wie sie der echte Überkinger Sprudel hat, aufwiesen. Die davon entnommenen 4 Proben enthielten nach dem Gutachten des städtischen Laboratoriums ein künstliches Mineralwasser, nähmlich wie die bei Wirt Z. entnommene Probe, ein aus gewöhnlichem Leitungswasser unter Zusatz von Chloriden und Kohlensäure hergestelltes Wasser.

II. Um nun einigermaßen eine Übersicht zu bekommen, wieviel Löwensprudel als Teinacherwasser von D. seinen Abnehmern geliefert worden sei und wieviel nachgemachter Überkingersprudel als echter, stellte G. bei den Abnehmern, soweit er sie aus den Geschäftsbüchern des D. ermitteln konnte, Durchsuchungen an, die folgendes Ergebnis hatten: 1. Bei Wirt Z. wurden 26 Teinacherwasser-Flaschen mit verdächtigen Verschlußstreifen aufgefunden. Von diesen wurden 7 Flaschen als Proben herausgenommen, die nach den Untersuchungen des städtischen Laboratoriums sämtlich Löwensprudel statt Teinacherwasser enthielten. Die Verschlußstreifen waren an diesen Flaschen zusammengeklebt zum Teil in der Art, daß Zwischenteile der Verschlußstreifen vollständig fehlten, und daß an einer dieser Flaschen Bruchstücke von Verschlußstreifen zusammengeklebt waren, die ganz verschiedenen Druck aufwiesen. — 2. Bei Wirt Sch. waren unter 19 Teinacherwasser-Flaschen 8 Flaschen mit verdächtigen Verschlußstreifen, deren

Inhalt sich bei 3 Proben als Löwensprudel herausstellte. — 3. In der Wirtschaft K. in U. wurde je eine Flasche mit vollständigem und eine mit verletztem Verschlußstreifen als Probe entnommen, die beide echtes Teinacherwasser enthielten. In diesem Falle fehlte aber an dem Verschlußstreifen nicht ein Mittelstück, sondern das Kopfstück, dessen Fehlen sich auf natürliche Weise erklären läßt. Außerdem wurden hier 7 Überkingersprudel-Flaschen ohne Verschlußstreifen gefunden, die den aus diesem Bestand entnommenen 3 Proben nach keinen echten Überkingersprudel, sondern einen nachgemachten Überkingersprudel enthielten. — 4. Bei Wirt W. wurden neben vermutlich echtem Teinacherwasser 28 Flaschen Überkingersprudel ohne Verschlußstreifen gefunden, die zum Teil am 9. August, also nach der bei D. vorgenommenen Durchsuchung, von D. geliefert worden waren. 4 der Flaschen, als Proben entnommen, enthielten nachgemachten Sprudel. — 5. Von dem in der Wirtschaft K. angetroffenen Bestand von 12 Flaschen Teinacherwasser wies die eine Hälfte unversehrte, die andere Hälfte mangelhafte Verschlußstreifen auf. Die letzteren enthielten nach dem Gutachten des städtischen Laboratoriums kein Teinacherwasser, sondern Löwensprudel. — 3. Die im Café N. angestellte Durchsuchung ergab, daß von 15 Flaschen Teinacherwasser 5 Flaschen mit mangelhaften Verschlußstreifen versehen waren und von 19 Flaschen Überkingersprudel 7 gar keinen Verschlußstreifen aufwiesen. Jene 5 mangelhaft verschlossenen Teinacherwasser-Flaschen enthielten Löwensprudel und die 7 als Überkingersprudel gelieferten Flaschen jenes künstliche Wasser. — 7. Bei Restaurateur G. betrug die Zahl der dort befindlichen Flaschen Teinacherwasser mit mangelhaften Verschlußstreifen 27, und die Zahl der nicht mit Verschlußstreifen versehenen Überkingersprudel 35. Zwei zur Probe entnommene Flaschen jener angeblich Teinacherwasser enthaltenden Flaschen enthielten Löwensprudel. Von 2 als Proben gewählten Überkingersprudel-Flaschen enthielt die eine nachgemachten, die andere echten Überkingersprudel. — 8. Bei Wirt Sch. wurden von dem dort befindlichen Mineralwasserbestand von 15 Flaschen Teinacherwasser 2 Flaschen entnommen, die Löwensprudel enthielten.

III. Die Angeklagten antworteten, als ihnen diese Tatsachen vorgehalten wurden, das könne höchstens ein Versehen sein, daß Löwensprudel für Teinacherwasser ausgegeben worden sei und ebenso künstliches Wasser als echter Überkinger-Sprudel, und die Verteidigung suchte dieses Vergehen mit der Hochsaison in Zusammenhang zu bringen. Die Ausführungen der Verteidigung lassen sich aber nicht gut vereinigen mit den Aussagen des Zeugen B., Mineralwasserhändlers in St., der angab, daß D. von ihm in der Zeit vom 1. Juli 1907 bis zum Tage der mündlichen Verhandlung 2000 Flaschen Teinacherwasser, 800 Flaschen Überkinger Sprudel und 350 Flaschen Gerolsteinersprudel bezogen habe. Nach diesen Aussagen erhielt D. durchschnittlich für jeden Monat 300—350 Flaschen Teinacherwasser und 100—150 Flaschen Überkingersprudel, und wenn man die „Hochsaison" betrachtet, für Juli und August höchstens je 500 Flaschen Teinacherwasser und 300 Flaschen Überkinger-Sprudel. Für Mineralwasserhändler, die wie die Angeklagten seit Jahren ein derartiges Geschäft betreiben, bedeutet ein solch geringer Umsatz keine solche Geschäftsüberhäufung, daß so große Versehen so oft mit unterlaufen. Wenn man aber die Geschäftsüberhäufung, die die Verteidigung zugunsten des Angeklagten geltend machte, als vorhanden annehmen will, so wird man zu dem Schlusse gedrängt, daß die Angeklagten zu jener Zeit sehr viel Löwensprudel umgesetzt haben müssen, und da ein Teil der Kunden eine gewisse Abneigung gegen Löwensprudel hatte und daher dieses Wasser nicht annehmen wollte, auf irgend eine Weise unter einem andern Namen dieses Wasser ihren Kunden beigebracht haben müssen. Übrigens ist es wenig glaubwürdig, daß D., der die meisten U.-er Wirte zu Kunden hatte, das gewöhnlich am meisten begehrte Teinacherwasser in so geringem Umfang abgesetzt haben soll. Da D. also so wenig Wasser von seinen Lieferanten bezogen hat, andererseits aber viel mehr abgesetzt haben muß, so liegt der Schluß nahe, daß D. diesen ganzen Sommer 1907 über Löwensprudel unter der Marke „Teinacherwasser" seinen Kunden geliefert hat. Zu diesem Schluß führen auch die Manipulationen, die D. und seine Frau an den Flaschen vorgenommen haben. Wenn die Angeklagten das Wasser, wie sie angeben, zu Hause für sich verwenden oder verschenken wollten, so ist es nicht zu verstehen, warum sich die Angeklagten die Mühe gemacht haben, die Flaschen noch mit Verschlußstreifen zu versehen.

Daß in den mit den Etiketten „Teinacherwasser" und den mangelhaften Verschlußstreifen versehenen Flaschen kein Teinacherwasser, sondern Löwensprudel war, kann nach dem Gutachten des städtischen Laboratoriums nicht bezweifelt werden. Und daß die Verschlußstreifen so, wie sie angebracht waren, nicht in Teinach angebracht worden waren, zeigt deutlich der Umstand, daß bisweilen nicht zueinander gehörige Teile von Verschlußstreifen zusammengeklebt worden waren, und deshalb Zwischenstücke an den Verschlußstreifen fehlten, mehrere Male sogar Bruchstücke von ganz verschiedenem Druck verbunden waren, und daß ferner nach dem Gutachten des Sachverständigen Dr. M. die Verschlußstreifen an denjenigen Teinacherwasser-Flaschen, die Löwensprudel enthielten, eine offenbar von dem bei den Angeklagten vorgefundenen und von ihnen zum Zusammenkleben und Aufkleben der Verschlußstreifen benutzten Stärkekleister herrührende starke Stärkereaktion aufwiesen, während neue Verschlußstreifen, die Flaschen mit echtem Teinacherwasser verschlossen, diese Reaktion nicht oder nur schwach

zeigten. Daß es sich bei dem andern unter Anklage stehenden Falle, dem Verkauf des künstlichen Wassers als Überkingersprudel, auch nicht um ein bloßes Versehen handelt. liegt ohne weiteres auf der Hand, denn bei einem Versehen könne es nicht möglich sein, daß bei den Wirten K., W., N. und G., die doch ihre Lieferungen an verschiedenen Tagen bekommen haben, immer dasselbe Versehen mitgespielt habe und statt Überkingersprudel das künstliche Erzeugnis hinausgegeben worden sei Und dann läßt sich der geringe Bezug von Überkingersprudel aus dem B.'schen Geschäft auch hier nicht vereinigen mit dem großen Absatz von Überkingersprudel. Daß ein solcher vorhanden war, zeigt die Ermittelung, daß allein in den letzten 10—14 Tagen vor der Durchsuchung im D.'schen Geschäft und in den Kellern der Kunden etwa 200 Flaschen Überkingersprudel (worunter auch die gefälschten eingerechnet sind) von D. an 7 Wirte in U. geliefert worden sind.

IV. Was die rechtliche Würdigung betrifft, so waren die Angeklagten kraft der Lieferungsverträge verpflichtet, ihren Kunden Teinacherwasser und echten Überkingersprudel zu liefern. Wenn dies auch nicht ausdrücklich vereinbart war, so war es doch in den Bestellungen von Teinacherwasser und Überkingersprudel stillschweigend enthalten. Die Angeklagten aber haben, ihren Vertragsverpflichtungen zuwider, statt Teinacherwasser Löwensprudel geliefert, der von den Angeklagten bei Mehrabnahme um 10—11 Pfennig geliefert wird, und statt echtem Überkingersprudel, aber unter der Marke „Überkingersprudel", jenes aus Leitungswasser, Chloriden und Kohlensäure hergestellte Getränk, dessen Verkaufswert höchstens 6 bis 7 Pfennig ist. Der Vermögensschaden, den die Kunden infolge derartiger Lieferungen erlitten, besteht nun darin, daß sie für den im Verhältnis zu Teinacherwasser im Handel minderwertigeren Löwensprudel und den minderwertigen nachgemachten Überkingersprudel, welche Wasser sie nicht bestellt hatten und nicht haben wollten, den höheren Preis des Teinacherwassers und des echten Überkingersprudels von je 12 Pfennig, welche Wasser sie gar nicht erhalten hatten, bezahlen mußten. Der Schaden besteht somit in dem Unterschiede zwischen dem Verkaufswert des Löwensprudels bezw. nachgemachten Überkingersprudels von 10—11 Pf. bezw. 6—7 Pf. und dem bezahlten Verkaufswert des Teinacherwassers bezw. echten Überkingersprudels von je 12 Pf., also in 1—2 Pf. pro Flasche Löwensprudel und 5—6 Pf. pro Flasche nachgemachten Überkingersprudels. Auf diesen bestrebten und auch erreichten Vermögensvorteil hatten die Angeklagten keinen rechtlichen Anspruch. denn wenn auch der Löwensprudel den Preis von 12 Pf. hätte, so kommt das hier nicht in Betracht, weil ja die Angeklagten für den unentgeltlich bezogenen Löwensprudel und den nachgemachten Überkingersprudel den Preis des Teinacherwassers und echten Überkingersprudels gefordert und bezahlt erhalten haben, worauf sie nur einen rechtlichen Anspruch gehabt hätten, wenn von ihnen echtes Teinacherwasser und echter Überkingersprudel geliefert worden wäre. Den Irrtum, als ob vertragsgemäß Teinacherwasser und echter Überkingersprudel geliefert werde, haben die Angeklagten bei ihren Kunden dadurch erregt, daß sie diesen verschwiegen haben, daß sie statt Teinacherwasser Löwensprudel und statt echtem Überkingersprudel nachgemachten Sprudel liefern, zu welcher Mitteilung sie kraft der Vertragsverhältnisse verpflichtet gewesen wären. Weiterhin dadurch, daß sie den nachgemachten Sprudel in Original-Überkingersprudel-Flaschen und den Löwensprudel in Original-Teinacherwasser-Flaschen, die sie noch mit Verschlußstreifen versahen, verfüllt, diese Wasser so den Kunden übergaben und diesen dadurch vorspiegelten, es werde ihnen Teinacherwasser und echter Überkingersprudel geliefert.

Es war somit in rechtlicher Beziehung festzustellen, daß die Angeklagten gemeinschaftlich, weil in bewußtem und gewolltem Zusammenwirken, mindestens im Sommer 1907 zu wiederholten Malen, aber in fortgesetzter, weil auf einheitlichem Vorsatz beruhender Handlung: 1. zum Zwecke der Täuschung im Handel und Verkehr ein Genußmittel nachgemacht und wissentlich das nachgemachte Genußmittel unter Verschweigen dieses Umstandes verkauft haben und 2. und 3. in zwei rechtlich selbständigen Handlungen, wovon die eine mit dem Vergehen der Nahrungsmittelfälschung in einer Handlung zusammentrifft, je in der Absicht, sich einen rechtswidrigen Vermögensvorteil zu verschaffen, das Vermögen ihrer Kunden durch Irrtumerregung mittels Vorspiegelung falscher und Unterdrückung wahrer Tatsachen beschädigt haben — ein Vergehen gegen § 10 Ziffer 1 u. 2 des Gesetzes betr. den Verkehr mit Nahrungs-, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen, §§ 47, 73 St.G.B. und 2 Vergehen i. S. der §§ 263, 47 St.G.B. in Verbindung mit §§ 73, 74 St.G.B. — Bei der Ausmessung der Strafen, die gemäß § 73 St.G.B. aus § 263 St.G.B. als dem schwereren Strafgesetz zu schöpfen waren, hat man den Angeklagten mit Rücksicht darauf, daß sie wegen solcher oder ähnlicher Vergehen, wie die heute zur Aburteilung stehenden, noch nicht vorbestraft sind, und daß zwar nicht der von ihnen erstrebte, aber doch der von ihnen erreichte Vermögensvorteil sich als ein bedeutender nicht feststellen ließ, mildernde Umstände im Sinne des § 263 II St.G.B. zugebilligt. Andererseits war aber straferschwerend das fortgesetzte unlautere Treiben der Angeklagten und der Mißbrauch des Vertrauens ihrer Kunden in Betracht zu ziehen. Trotzdem vermochte sich das Schöffengericht nicht zu entschließen, höhere als die von der Kgl. Amtsanwaltschaft in Antrag gebrachten Strafen auszusprechen. Es war sonach zu erkennen: 1. wegen des durch Verkauf von künstlichem Sprudel als echtem Überkingersprudel begangenen

Vergehens des Betrugs in Idealkonkurrenz mit Nahrungsmittelfälschung gegen E. D. eine Geldstrafe von 60 M., gegen Emilie D. eine Geldstrafe von 35 M., 2. wegen des durch Verkauf von Löwensprudel als Teinacherwasser begangenen Vergehens des Betrugs gegen E. D. eine Geldstrafe von 40 M., gegen Emilie D. eine Geldstrafe von 25 M. — Die Entscheidung im Kostenpunkte folgt aus §§ 497, 498 II St.P.O. und § 15 IV des Nahrungsmittelgesetzes.

Metalllegierungen und Metallgeräte.

Deutsches Reich. Gutachten des Kaiserlichen Gesundheitsamtes an den Staatssekretär des Innern vom 17. September 1899 betr. Zinnfiguren[1]) J. No. 8223/99 — Bleisoldaten pflegen nicht Kinder so jugendlichen Alters zum Spielen gegeben zu werden, daß man sie nicht anhalten könnte, die Soldaten nicht in den Mund zu nehmen. Auch haben ältere Kinder schon mehr Erhaltungssinn für ihr Spielzeug; endlich — und das ist die Hauptsache — sind die Bleisoldaten mit einer in Wasser und Speichel unlöslichen, unschädlichen Öl- oder Lackfarbe bemalt, sodaß beim Anlecken und in den Mund Nehmen das Blei der Figur selbst nicht gelöst wird. Erst wenn durch Abbrechen die Bruchfläche frei von deckender Schutzfarbe zu Tage tritt, ist mit dieser Möglichkeit zu rechnen. Da die Fläche einer solchen Bruchstelle (ein abgebrochener Kopf, Gewehr oder Arm) aber nur klein sein wird, so dürfte eine erhebliche Gefahr für die Gesundheit nicht vorliegen. — Bezüglich der Zusammensetzung der Farben ist der Fabrikant durch das Gesetz, betreffend die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben, vom 5. Juli 1887 gebunden; ferner wird ein sorgfältiges Bemalen der Soldaten in seinem Interesse liegen, da sonst seine Ware wenig verkäuflich sein würde. — Diesseits wird also dem Gutachten beigetreten, wonach Bleisoldaten in bemaltem Zustande im Allgemeinen nicht unter die Ziffer 2 des § 12 des Nahrungsmittelgesetzes fallen.

[1]) Mit dem Ersuchen um Veröffentlichung übersandt von Prof. Dr. H. Stockmeier, Abteilungsvorstand am Bayerischen Gewerbemuseum in Nürnberg.

Freie Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker.

Als Mitglieder wurden bis zum 22. August angemeldet:

1. Dr. J. Schluckebier, Nahrungsmittelchemiker, Assistent am Chemischen Untersuchungsamte der Stadt Hannover.
2. Dr. H. Großmann, Nahrungsmittelchemiker, Assistent an der Landwirtschaftlichen Versuchsstation in Münster i. W.

} durch Prof. Dr. Bömer-Münster i. W.

3. Dr. Kurt Teichert, Vorsteher der Milchwirtschaftlichen Versuchsstation im Algäu in Memmingen.

} durch Dr. C. Mai-München.

Der Geschäftsführer:
C. Mai.

Versammlungen, Tagesneuigkeiten etc.

13. **Hauptversammlung des Verbandes selbstständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands in Sondershausen** am 25.—28. September 1908. Auf der Tagesordnung stehen unter anderem folgende Vorträge: 1. Dr. Wagner-Sondershausen: Die Organisation der Lebensmittelkontrolle im Fürstentum Schwarzburg-Sondershausen; 2. Dr. Treumann-Hannover: Unabhängige Sachverständige und anderes; 3. Dr. Woy-Breslau: Untersuchung und Beurteilung von Melassefuttermitteln; 4. Dr. Popp-Frankfurt: Die Veränderung lagernder Eierteigwaren; 5. Dr. Ewers-Magdeburg: Über polarimetrische Stärkestimmung; 6. Dr. Ahrens-Hamburg: Über die Bestimmung des Harzes im Schellack; 7. Dr. Herzfeld-Berlin: Terpentinöl und Terpentinölersatzmittel.

Jahresversammlung des Schweizerischen Vereins Analytischer Chemiker. Die diesjährige Jahresversammlung findet am 25. und 26. September 1908 in Aarau statt. Die erste Sitzung beginnt am 25. September morgens um 8 Uhr im Großratssaal. Auf der Tagesordnung stehen unter anderem folgende Vorträge: 1. Dr. Kreis-Basel: Über Wurstuntersuchungen; 2. Dr. N. Gerber-Zürich: Neueste Milchuntersuchungsmethoden und -Apparate mit Demonstrationen. 3. H. Büeler-Zürich: Analytische Chemie und Metallindustrie; 4. Dr. O. v. Spindler-Zürich: Bericht der Kommission für Meßgerätschaften; 5. Dr. Kreis-Basel: Bericht und Antrag über die schweizerische Weinstatistik; 6. Dr. A. Bertschinger-Zürich: Bericht und Antrag der Kommision für eine schweizerische Honigstatistik.

Schluß der Redaktion am 29. August 1908.

Für die Redaktion verantwortlich: Professor Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck der Kgl. Univ.-Druckerei von H. Stürtz in Würzburg.

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 6. 15. September 1908. 16. Band.

Ein Beitrag zur Kenntnis der im Safran vorkommenden Stoffe.

Von

Dr. B. Pfyl in Berlin und Dr. W. Scheitz in Meerane.

In neuerer Zeit scheint es vielfach üblich geworden zu sein, daß man die wertvollen Safrannarben aus dem Rohsafran sorgfältig ausliest und zu hohen Preisen verkauft, während man die wertlosen hellgelben Griffel, unverändert oder aufgefärbt, mit geringen Mengen von Narben gemischt (insbesondere im gepulverten Zustande) in den Handel bringt. Ein solcher Safran ist oft ebenso minderwertig, wie ein mit Calendula, Carthamus u. s. w. verfälschter; doch hat der Fälscher den Vorteil, daß es dem Chemiker kaum möglich ist, die Entwertung mit Sicherheit quantitativ festzulegen.

Unser hochverehrte Lehrer und Chef, der leider zu früh verstorbene Prof. Dr. Hilger, war bereits auf dem Wege, diese Art der Fälschung zu bekämpfen. Er hatte unter andern ausgedehnte Untersuchungen über die im Safran vorkommenden Stoffe[1]) und über den Farbstoff der Gelbschoten[1]) ausgeführt und veranlaßte auch uns, erneute Versuche anzustellen, um zu einem brauchbaren Verfahren zur Wertbestimmung des mit Griffeln verfälschten Safrans zu gelangen.

Die Lösung dieser Frage setzt eine möglichst gründliche Kenntnis der im Safran vorkommenden Stoffe voraus. Wir haben uns daher längere Zeit damit beschäftigt, besonders typische, d. h. dem Safran eigentümliche Stoffe näher zu charakterisieren und zu isolieren. Darunter befinden sich einige, die wir zum Ausgangspunkte eines Verfahrens zur Wertbestimmung des Safrans gemacht haben. Hierüber haben wir bereits eine vorläufige Mitteilung gebracht[2]) und werden im Anschluß an diese Arbeit weiter Bericht erstatten.

Ein Beitrag zur Kenntnis dieser und anderer Stoffe, die wir zum Teil krystallinisch gewinnen konnten, dürfte als Unterlage für etwaige neue Verfahren und für weitere Forschungen in der Chemie des Safrans erwünscht sein. Eine kurze knappe Veröffentlichung der bisherigen Arbeit erscheint uns daher angezeigt. Denjenigen, der etwas ausführlicher orientiert sein will, müssen wir auf die Dissertation[3]) des einen von uns hinweisen. Auf eine bis ins einzelne kritiklose Analyse der im Safran vorkommenden Stoffe machen wir natürlich keinen Anspruch.

Als erster Wegweiser in der Aufsuchung einer Wertbestimmungsmethode des Safrans erschien uns der Safranfarbstoff, den Quadrat mit Polychroit und

[1]) Vergl. Schüler, Inaugural-Dissertation München 1899; Isernhagen, desgl. 1902; Hilger und Kunze, Arch. Hyg. 1888, 8, 468.

[2]) Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte, Stuttgart 1906.

[3]) Scheitz, Inaugural-Dissertation, München 1906.

spätere Forscher mit Crocin oder Crocein bezeichnen, obwohl es noch keinem von ihnen gelungen war, den Farbstoff an sich oder als Derivat in chemisch reinem Zustande abzuscheiden. Zur Darstellung des Farbstoffes wird zunächst der gepulverte und getrocknete Safran mit Äther oder Petroläther behandelt. In der weiteren Verarbeitung des wässerigen oder alkoholischen Auszuges gehen die verschiedenen Forscher eigene Wege:

Quadrat[1]) fällt den wässerigen Auszug mit Bleiessig, zersetzt den orange gefärbten Niederschlag mit Schwefelwasserstoff und extrahiert den mit Schwefelblei gemischten Farbstoff mit heißem Alkohol. Weiß[2]) versetzt den wässerigen Auszug zunächst mit Alkohol, filtriert vom Niederschlage ab und fällt den Farbstoff mit Äther. Kayser[3]) schüttelt den wässerigen Auszug mit gereinigter Knochenkohle, wobei der Farbstoff fast vollständig von der Kohle aufgenommen wird. Nach dem Auswaschen dieser mit Wasser wird getrocknet und mit 90%-igem Alkohol ausgezogen.

Wir glaubten nun zunächst das Reinigungsverfahren des Farbstoffes dadurch zu vervollkommnen, daß der Safran nicht bloß mit Äther und Petroläther, sondern auch mit Chloroform und dann mit absolutem Alkohol behandelt wurde. In der Tat konnten dadurch schon eine Menge von Stoffen beseitigt werden. Wenn die absolut alkoholische Lösung auf etwa 1/10 ihres Volumens eingedampft wurde, so schied sich beim Erkalten ein schön hellroter Niederschlag aus. Aus dem sorgfältig von Wasser freigehaltenen Filtrat läßt sich mit absolutem Äther nochmals eine gelbliche Fällung erzielen. Beide Niederschläge, die ein besseres Aussehen als alle von uns bisher dargestellten Crocinpräparate haben, sind äußerst hygroskopisch und müssen daher schon beim Filtrieren sorgfältig vor Feuchtigkeit geschützt werden.

Nachdem ausgedehnte Versuche, diese Fällungen mit organischen Lösungsmitteln und Wasser zur Krystallisation zu bringen, erfolglos waren, hatten wir den Eindruck, daß trotz Anwendung von absolutem Alkohol Zucker oder glykosidartige Stoffe vorhanden seien. Zu einer eingehenden Prüfung auf diese entschlossen wir uns um so eher, als wir hofften, gewisse Anhaltspunkte über die in absolutem Alkohol löslichen Stoffe zu erhalten.

Zu diesem Zwecke wurden die Niederschläge in wenig Wasser gelöst und teils mit Hilfe der bewährtesten Hydrazine, teils mit Hilfe der Polarisation und der bekannten Zuckerbestimmungsmethoden geprüft. Um etwaigen durch Hydrolyse verursachten Irrtümern vorzubeugen, haben wir zunächst die Einwirkung von Alkalien und Säuren sorgfältig gemieden. Wenn man zu einer gesättigten Lösung freies Phenylhydrazin und etwas Alkohol setzte, so blieb diese zunächst klar und gab erst nach einer halben Stunde eine starke aber nicht filtrierbare Trübung. Mit β-Naphtyl-Hydrazin konnte in Anwendung des von Hilger und Rothenfußer[4]) ausgearbeiteten Verfahrens zur Prüfung auf Glykose in 30—150%-iger Lösung kein Niederschlag erhalten werden. Da nun ein Zusatz von 6,5—10% Glykose (z. B. 0,1 g Glykose zu 1 g Farbstoff) zur Farbstofflösung bereits soviel Glykose-Naphtylhydrazin lieferte, daß dessen Schmelzpunkt bestimmt werden konnte, so darf wohl angenommen werden, daß freie Glykose nicht vorliegt.

---

[1]) Gmelin, Handbuch der organischen Chemie 1866, 4, 1409; Journ. f. prakt. Chem. 1866, 56, 68; Jahresberichte 1851, 582.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. 1867, 101, 65; Jahresberichte 1867, 783.

[3]) Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1884, 17, 2228.

[4]) Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1902, 35, 4444.

Auf Grund der obigen Phenylhydrazinprobe wurden trotzdem andere Zuckerarten vermutet und um diesen besser beizukommen, haben wir die Crocinlösung mit reiner Tierkohle behandelt, wobei der Farbstoff völlig von der Tierkohle aufgenommen wurde[1]). Die zurückbleibende Lösung war nur sehr schwach gelblich gefärbt und zeigte nach der Konzentration eine deutliche Linksdrehung, sowie schwach saure Reaktion. Ein Teil der Lösung wurde zur Trockene verdampft; es verblieb ein weißer Sirup, der im Exsiccator über Schwefelsäure nach einigen Tagen zu einer harten, spröden Masse eintrocknete. An die Luft gebracht, zieht diese sehr begierig Feuchtigkeit an und zerfließt wieder zu einer schmierigen, gelblichen Masse. Basisches Bleiacetat rief in der Lösung derselben eine Fällung hervor. Nach der Zerlegung der letzteren mit Schwefelwasserstoff läßt sich die Substanz, äußerlich unverändert, wieder gewinnen. Kocht man die Lösung für sich, so bleibt sie völlig geruchlos, dagegen tritt beim Erwärmen mit nur wenig verdünnter Säure oder Alkali ein äußerst scharfer Geruch nach Safranöl auf, während sich die Flüssigkeit von abgeschiedenen Öltröpfchen stark trübt. Bei der Einwirkung von Alkali tritt Braunfärbung der Flüssigkeit und starker Caramelgeruch auf. Das bisher beschriebene Verhalten der Lösung läßt darauf schließen, daß ein Glykosid vorliegt. Die Anwesenheit von freiem Zucker neben diesem ist jedoch nicht ausgeschlossen. Ein Teil der Flüssigkeit wurde daher wieder mit β-Naphtylhydrazin in neutraler Lösung geprüft, wobei nach 24 stündigem Stehen keine Reaktion eingetreten war. Man konnte daraus wieder schliessen, daß freie Glykose nicht vorhanden war. Dagegen wurde jetzt mit freiem Phenylhydrazin in neutraler Lösung nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbade eine geringe gelbe Abscheidung erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmelzpunkt 204° zeigte. Da, wie bekannt, Glykose und Fruktose dasselbe Osazon vom Schmelzpunkt 204° liefern, so ist wohl anzunehmen, daß neben dem Glykosid noch eine geringe Menge freier Fruktose vorliegt, nachdem ja vorher die Abwesenheit von Glykose nachgewiesen wurde. Nunmehr wurde auch eine Spaltung der bisher angewendeten Glykosidlösung vorgenommen. Man versetzte sie mit soviel Normal-Schwefelsäure, daß die Lösung etwa $^1/_{10}$-normal war und kochte kurze Zeit, bis der intensiv auftretende Safrangeruch allmählich verschwand. Nachdem die Schwefelsäure mit Barytwasser entfernt war, wurde die Flüssigkeit unter Zusatz von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Es trat eine sehr reichliche gelbe Abscheidung ein, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol als Osazon vom Schmelzpunkt 204° identifiziert werden konnte. Da die in einem weiteren Teile der Lösung nach der Spaltung vorgenommene Prüfung auf Glykose mittels β-Naphtylhydrazins wieder zu einem negativen Ergebnisse führte, konnte angenommen werden, daß als Spaltungsprodukt des Glykosides neben dem ätherischen Öl Fruktose auftritt.

Die Reaktion von Seliwanoff[2])-Rosin[3]) bestätigte dies in vollem Umfange. Man erhielt die bei Gegenwart von Fruktose auftretende feuerrote Färbung, während ein vergleichsweise mit reiner Glykose angestellter Versuch keine Veränderung gab. Der sich beim Erkalten ausscheidende Farbstoff wird nach Rosin in Soda gelöst und die orangefarbige schwach alkalische Lösung mit Amylalkohol ausgeschüttelt, wobei

---

1) Diese wird später weiter bearbeitet; vgl. Seite 340.

2) Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1887, 20, 181.

3) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chem. 1903, 38, 555.

sich der Farbstoff mit roter Farbe löst und eine deutliche grüne Fluoreszenz zeigt. Die spektroskopische Prüfung der Amylalkohol-Lösung soll ein charakteristisches Absorptionsspektrum erkennen lassen. Die zu prüfende Lösung verhielt sich in bezug auf diese erweiterte Reaktion genau wie eine Fruktoselösung.

Nachdem wir uns bisher über die Zucker beziehungsweise Glykoside, welche neben dem von der Tierkohle aufgenommenen Farbstoff in absolut alkoholischer Lösung waren, orientiert hatten, interessierte es uns des weitern, auch einen Einblick in die Zuckerarten zu bekommen, nachdem der Farbstoff durch Einwirkung von Säure ausgefällt war. Wenn nämlich jetzt Glykose nachgewiesen werden konnte, so schien damit bewiesen, daß der von der Tierkohle aufgenommene Farbstoff bei der Spaltung Glykose liefert. Zur allgemeinen Orientierung haben wir zunächst dieselbe Lösung sowohl polarisiert wie gewichtsanalytisch nach Allihn auf ihren Reduktionswert geprüft. Bezieht man die Werte auf Glykose, so würde durch Polarisation 1,616 %, dagegen durch Reduktion 4,45 % angezeigt. Mit Phenylhydrazin wurden reichliche Mengen des der Fruktose oder Glykose entsprechenden Osazons erhalten. Schon die erste Abscheidung schien einheitlich und nicht durch andere Kondensationsprodukte verunreinigt. Ferner wurde die oben bereits angeführte Reaktion nach Seliwanoff-Rosin wiederholt.

Die Ergebnisse dieser Prüfungen ließen übereinstimmend darauf schließen, daß man es wenigstens der Hauptsache nach nur mit einem Gemisch von Fruktose und Glykose zu tun hat. Wir suchten daher nach einem von Hilger und Rothenfußer[1]) angegebenen Verfahren zur Abtrennung von Fruktose und Glykose beide Zucker in Form ihrer Hydrazone zu isolieren. Zunächst erschien uns jedoch eine Nachprüfung der Methode angebracht, wobei sich ergab, daß wohl das Glykosenaphtylhydrazon sehr schön erhalten werden konnte, während der verbleibende Rückstand bei seiner Aufarbeitung Substanzen von wechselndem Schmelzpunkte lieferte. Eine Beobachtung, die auch Lobry de Bruyn und van Ekenstein gemacht haben[2]). Es blieb somit nur übrig, in obiger Lösung die Glykose nachzuweisen. Wir erhielten mit β-Naphtylhydrazin eine sehr schöne krystallinische Ausscheidung, die im Aussehen und Schmelzpunkt (178°) mit dem obenerwähnten Glykose-β-Naphtylhydrazon übereinstimmte. Die Spaltung des Crocin-Farbstoffes in Glykose dürfte damit bewiesen sein.

Die anderweitigen Erfahrungen erweckten uns jedoch wenig Hoffnung, in Anlehnung an das Verfahren von Weiß zu einem reinen Crocin zu gelangen. Wir gingen daher dazu über, den nach dem Verfahren von Kayser mit Tierkohle abgetrennten Farbstoff weiter zu verarbeiten. Es wurde versucht, aus der gut mit Wasser gewaschenen und scharf getrockneten, den Farbstoff enthaltenden Tierkohle diesen mit absolutem Alkohol zurückzugewinnen. Die färbende Substanz wird sehr hartnäckig von der Kohle zurückgehalten, so daß lange Zeit im Soxhlet'schen Extraktionsapparate ausgezogen werden mußte, bis dieselbe erschöpft war. Hierdurch trat eine Veränderung des Farbstoffes ein: Er zeigte nach dem Entfernen des Alkohols eine schmierige ölige Konsistenz und war in Wasser nicht mehr vollständig löslich.

Es schieden sich jetzt hellgelbe Massen ab, die in Äther löslich waren. Wenn die Ätherlösung mehrmals bis zur Entfärbung mit Sodalösung geschüttelt und dann

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1902, 35, 4444.
[2]) Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1902, 35, 3082.

verdunstet wurde, so hinterblieb ein weißer Rückstand, der aus mikroskopisch kleinen Nädelchen bestand, die einen pfirsichähnlichen oder an Fruchtester erinnernden Geruch besaßen. Diese Veränderungen lassen sich am besten durch eine durch den Alkohol bewirkte Veresterung erklären.

Die Anwendung des von Kayser vorgeschriebenen 90 %-igen Alkohols schien uns hier keine wesentliche Besserung zu bringen, da auch Schunk und Marchlewski[1]), die genau nach Kayser's Vorschrift arbeiteten, einen halbfesten, honigartigen Stoff erhielten, und Rochleder[2]) schon mitteilt, daß beim Verdunsten der weingeistigen Lösung des Crocins eine teilweise Zersetzung eintritt.

Die Reindarstellung des unveränderten Safranfarbstoffes schien uns nun aussichtslos. Jedoch hatten wir noch Hoffnung, den mit Crocetin bezeichneten Farbstoff, der bei der Einwirkung von Säuren auf Safranfarbstofflösungen sich abscheidet, krystallinisch zu bekommen.

Zur Rohdarstellung dieses Stoffes benutzten wir sowohl den wässerigen als auch den absolut alkoholischen Extrakt des mit Äther und Chloroform behandelten Safrans. Der alkoholische Extrakt löste sich klar in Wasser und schien zur Reinigung geeigneter zu sein. Eine Lösung desselben von Sirupkonsistenz wurde in $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure aufgenommen und der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Während das abgeschiedene, nach Safran riechende Öl mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigt, scheidet sich der Farbstoff in roten Flocken aus. Führt man die Spaltung mit Kohlensäure in dem von Pfyl und Linne[3]) konstruierten Druckcylinder aus, wobei eine Temperatur von 140° und etwa 3-stündiges Erhitzen notwendig ist, so ist die überraschende Tatsache zu beobachten, daß kein Öl und auch kein Geruch nach Safran auftritt. Das abgeschiedene Crocetin ist jedoch nicht wesentlich von dem durch Spaltung mit Mineralsäuren erhaltenen verschieden. Nach dem Trocknen auf Ton stellt das so erhaltene Crocetin eine dunkelrote Masse dar, die sich gut pulvern läßt. Es hat, abgesehen von besserer Beschaffenheit, im wesentlichen die von früheren Forschern erwähnten Eigenschaften. Zur Reinigung des Rohcrocetins haben wir dieses zunächst in allen üblichen Lösungsmitteln für sich und in Mischungen dieser der Krystallisation überlassen.

Das sich abscheidende Crocetin wurde stets unter dem Mikroskop untersucht; es konnte jedoch nirgends eine deutliche Krystallisation wahrgenommen werden. Schüler[4]) hat angeblich aus Aceton nach wochenlangem Stehen kleine krystallinische Blättchen in warzenförmiger Anordnung erhalten; diese Beobachtung kann nicht bestätigt werden. Viel geeigneter als Aceton erschien Essigäther, der das Crocetin als leuchtend roten Niederschlag fallen ließ, der unter dem Mikroskop eine sehr regelmäßige Anordnung, aber keine charakteristische deutliche Krystallform zeigte. Die zweimal aus Essigäther gereinigte Substanz schmolz bei 284° unter Zersetzung, enthielt aber immer noch 0,4 % Asche.

Da wir auf diese Weise nicht zum Ziele kamen, so blieb uns noch die Methode der Salzbildung übrig, um wenigstens zu krystallisierten Derivaten des Crocetins zu gelangen[5]). Einige Forscher hatten schon früher beobachtet, daß sich das Crocetin

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 278, 357.

[2]) Gmelin, Handbuch der organischen Chemie 1866, 4, 1410.

[3]) Chem.-Ztg. 1908, 32, No. 17.

[4]) Schüler, Inaugural-Dissertation München 1899.

[5]) Hierüber haben wir bereits eine vorläufige Mitteilung gebracht. Vergl. Chem.-Ztg. 1906, 30, 299.

in Alkali löst und durch Säure wieder abgeschieden wird. Die Wahrnehmung, daß Crocetin sogar aus Natriumbicarbonat Kohlensäure austreibt, bestärkte uns in der Auffassung des Crocetins als Säure. Zum Zwecke der Salzbildung ließen wir daher teils auf die alkoholische Lösung des mit Essigäther gereinigten Crocetins, teils auf die wässerige Lösung des Ammoniumsalzes anorganische und organische Basen bezw. Salze einwirken. Die von uns beobachteten Metallverbindungen waren zumeist amorph, in Wasser schwer löslich oder unlöslich und zu weiteren Krystallisationsversuchen ungeeignet. Das lösliche Lithiumsalz wurde langsam über Schwefelsäure zur Abscheidung gebracht, wobei unter dem Mikroskop zwar eine regelmäßige Gestaltung aber keine typische Krystallform beobachtet wurde.

Nach längerem Stehen einer ammoniakalischen Lösung des Farbstoffes wurde beobachtet, daß sich allmählich reichliche Krystalle abschieden, die unter dem Mikroskop als seidenglänzende lanzettliche Nadeln, teilweise als Kügelchen angeordnet erschienen. Noch besser erhielt man das Ammoniumsalz durch Einleiten von Ammoniak unter Kühlung in die alkoholische Lösung des Crocetins oder durch Versetzen dieser mit alkoholischem Ammoniak.

Von organischen Basen kamen die nachfolgenden zur Anwendung: Anilin, Toluidin, Dimethylanilin, Dimethyltoluidin, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, Xylidin, Benzidin, Anisidin, Strychnin, Brucin, Chinin. Es konnten aber nur mit dem Chinin krystallinische Salze erhalten werden. Das Chininsalz ist von hellgelber Farbe und besteht aus kleinen gelben Nädelchen, die teilweise zu Kugelaggregaten angeordnet sind. Das Brucinsalz ist ebenfalls von gelber Farbe, etwas dunkler als das Chininsalz, und besteht aus lauter einheitlichen Stäbchen. Leider gelang es trotz sorgfältiger Versuche nicht, die bisher beschriebenen krystallinischen Salze umzukrystallisieren. Wir haben jedoch trotzdem die möglichst rein dargestellten Verbindungen einer Analyse unterworfen. Die Berechnung der kleinsten Molekularformel und der dazugehörigen Säurereste nach Abzug des Ammoniums, Chinins und Brucins mußte wenigstens eine Orientierung über den Grad der Reinheit dieser Substanzen geben.

Salze	Angewandte Substanz	Gefunden			Demnach gefunden				Kleinste Molekularformel	Säurerest
		Kohlensäure	Wasser	Stickstoff	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff		
	g	g	g	ccm	%	%	%	%		
Ammoniumsalz	0,1048	0,2316	0,0695	—	60,82	7,42	6,24	26,03	$C_{11,3}H_{16,5}N_1O_{3,6}$	$C_{11,3}H_{12,5}O_{3,6}$
	0,1030	—	—	5,7 bei 11°; 722 mm	—	—	—	—	—	—
Chininsalz	0,1511	0,3890	0,1052	—	70,21	7,78	6,25	15,76	$C_{26,2}H_{34,6}N_2O_{4,4}$	$C_{6,2}H_{10,6}O_{2,4}$
	0,1102	—	—	6,2 bei 13,5°; 721 mm	—	—	—	—	—	—
Brucinsalz	0,1007	0,2455	0,0655	—	66,49	7,27	4,18	22,06	$C_{37,2}H_{48,4}N_2O_{9,2}$	$C_{14,2}H_{22,4}O_{5,2}$
	0,1196	—	—	4,5 bei 13°; 721 mm	—	—	—	—	—	—

Die weitgehenden Unstimmigkeiten in den Säureresten dürften am besten durch Dissoziation, die im Chininsalz ihren Höhepunkt erreicht, erklärt werden. Wir wurden

in dieser Auffassung bestärkt, als die Mitteilungen von F. Decker[1]) erschienen, zufolge denen es gelungen war, das Ammoniumsalz aus einer Ammoniumsalzlösung und das Kalium- und Natriumsalz aus verdünntem Alkohol umzukrystallisieren. Wir lassen hier die Analysenzahlen Decker's mit den von uns berechneten kleinsten Molekularformeln und Resten folgen:

Salze	Kohlenstoff %	Wasserstoff %	Stickstoff %	Sauerstoff %	Natrium (bezw. Kalium) %	Kleinste Molekularformel	Säurerest
Ammoniumsalz . . .	64,60	8,70	8,06	18,64	—	$NH_4C_{9,25}H_{11}O_2$	$C_{9,25}H_{11}O_2$
Natriumsalz	62,76	6,38	—	18,28	12,58	$Na_1C_{9,5}H_{11,6}O_2$	$C_{9,5}H_{11,6}O_2$
Kaliumsalz	57,83	5,79	—	16,94	Kalium 19,44	$K_1C_{9,7}H_{11,5}O_{2,1}$	$C_{9,7}H_{11,5}O_{2,1}$

Die Gegenüberstellung dieser Säurereste und der von Kayser berechneten Molekularformel für das Crocetin zeigt, daß diese Säurereste nahezu $^1/_4$ derselben betragen.

Crocetin hat nach Kayser die Formel $C_{34}H_{46}O_9$, während ein Viertel davon $C_{8,5}H_{11,2}O_{2,2}$ ergeben würde.

Diese Übereinstimmung hat uns veranlaßt, von weiteren Versuchen zur Darstellung von reinen Salzen des Crocetins abzustehen und uns anderen ebenso wichtigen Fragen in der Chemie des Safrans zuzuwenden.

Kayser war es gelungen, aus dem Ätherextrakt des Safrans ein krystallinisches Glykosid zu gewinnen, dem er den Namen Pikrocrocin beilegte.

Trotzdem wir mit verhältnismäßig großen Mengen ($^1/_2$—1 kg) Safran arbeiteten, konnten wir ebensowenig wie Schunck und Marchlewski[2]) zu einem befriedigenden Ergebnisse gelangen. Zwar tritt wohl in der Extraktionsflüssigkeit eine übrigens recht geringe Ausscheidung ein; die Gegenwart ziemlich erheblicher Mengen von fettigen und öligen Substanzen erschwert jedoch die Gewinnung eines reinen Produktes. Nur einmal konnte eine sehr geringe Menge einer krystallinischen weißen Substanz isoliert werden, deren Schmelzpunkt bei 67° lag. Diese zeigte jedoch in ihrem physikalischen Verhalten, wie auch im Verhalten gegen Fehling'sche Lösung, die nicht reduziert wurde, eine gänzliche Verschiedenheit vom Kayser'schen Pikrocrocin.

Da letzteres nach den Angaben von Kayser sich auch in Chloroform löst, und da wir beobachteten, daß der Rückstand des Chloroformextraktes Fehling'sche Lösung stärker reduzierte als der Rückstand des Ätherextraktes, so entschlossen wir uns zu einer eingehenderen Untersuchung des ersteren. Der mit Petroläther erschöpfte, gut getrocknete Safran wurde im Soxhlet'schen Extraktionapparate mit Chloroform ausgezogen, bis dieses nur noch schwach hellgelb gefärbt war. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms verblieb ein schmieriger brauner Rückstand, der mehrere Tage über Schwefelsäure stehen blieb und dann mit kaltem Aceton angerührt wurde, wobei sich eine geringe Menge einer weißen Substanz abschied. Diese wurde auf Ton getrocknet und dann in siedendem Essigäther gelöst, woraus sie sich beim

[1]) Chem.-Ztg. 1906, 30, 18 und 705.
[2]) Annal. der Chemie und Pharmac. 278, 357.

Erkalten als glänzend weiße krystallinische Masse abschied. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Essigäther war sie rein weiß und zeigte einen Schmelzpunkt von 280°, wobei von 220° an eine allmähliche Gelbfärbung auftrat. Da die Substanz Fehling'sche Lösung nicht reduzierte, konnte sie mit dem Pikrocrocin nicht identisch sein. Eine eingehende Analysierung war wegen der sehr geringen Ausbeute nicht möglich.

Der verbliebene Rückstand des Chloroformextraktes wurde durch vorsichtiges Erwärmen vom Aceton befreit und mit Essigäther aufgenommen.

Beim längeren Stehen im Exiccator schied sich eine gelbliche krystallinische Masse ab, die nach dem Abgießen des Essigäthers nochmals mit reinem Essigäther behandelt und dann auf Ton getrocknet wurde. Sie war nur noch schwach gelblich gefärbt, von körniger krystallinischer Beschaffenheit und schmolz bei 164° zu einer gelblichen Flüssigkeit, löste sich in Wasser und Alkohol leicht, schwerer in Essigäther und Chloroform. Die wässerige Lösung gab beim Kochen mit verdünnten Säuren den charakteristischen Safrangeruch und reduzierte dann Fehling'sche Lösung stark.

Da die Substanz einen wesentlich höheren Schmelzpunkt als das Pikrocrocin zeigte und äußerlich nicht völlig rein aussah, wurde sie nochmals in heißem Essigäther gelöst und der Krystallisation überlassen. Leider fiel sie aus Gründen, die nicht mit Sicherheit festzustellen sind, nicht mehr rein krystallinisch aus, sondern zeigte eine weiße ölige Konsistenz und behielt auch nach längerem Stehen im Vakuum den Geruch nach Essigäther. Wir nahmen eigens zur Gewinnnng dieser Substanz noch 1 kg Safran in Arbeit, leider mit demselben negativen Ergebnisse. Es gelang wohl, die Substanz in krystallisiertem Zustande herzustellen; jedoch konnte sie trotz Anwendung und Kombination der verschiedensten Lösungsmittel nicht umkrystallisiert werden.

Da aus der Essigätherlösung, die ursprünglich zur Gewinnung der Substanz gedient hatte, keine weitere Ausscheidung erfolgte, trotzdem ihr Rückstand Fehling'sche Lösung noch stark reduzierte, wurde durch Fällen mit Petroläther eine weitere reichliche ölige Fällung erzielt. Die davon abgegossene Lösung reduzierte nicht mehr. Nach wiederholtem Behandeln mit Petroläther verschwand der ölige Charakter der Fällung immer mehr und schließlich wurde sie nach wochenlangem Stehen mit Petroläther im Exsiccator fest und körnig. Versuche, sie aus irgend einem Lösungsmittel umzukrystallisieren, führten ebensowenig wie bei der ursprünglichen Ausscheidung der essigätherischen Lösung zu einem Ergebnis.

Beide Substanzen die sich äußerlich nur im Farbentone unterschieden, drehten in wässeriger Lösung die Ebene des polarisierten Lichtes nach links. Auch nach dem Kochen mit verdünnter Salzsäure, wobei ein intensiver Geruch nach Safranöl auftrat, während gleichzeitig sich Öltröpfchen ausschieden, drehten die Lösungen nach Entfernen des Öles mit Äther deutlich links, gaben nach Seliwanoff-Rosin[1] eine deutliche Reaktion auf Fruktose und lieferten das der Glykose und Fruktose entsprechende Osazon vom Schmelzpunkt 205°. Da das Glykosenaphtylhydrazon nicht erhalten werden konnte, so liegt wohl zweifellos Fruktose vor. Da das Pikrocrocin zwar auch ätherisches Safranöl aber denselben Zucker wie Crocose, also Glykose liefern soll, so konnte, abgesehen vom Schmelzpunkt, welcher ganz erheblich abweicht, keine eigentliche Identifizierung festgestellt werden

[1]) Vergl. Seite 339.

Trotzdem neigen wir der Ansicht zu, daß das Pikrocrocin mit den von uns isolierten Substanzen vielleicht im wesentlichen identisch sein dürfte. Denn die Glykose (bezw. Crocose) wurde von Kayser nicht mit genügender Sicherheit nachgewiesen; anderseits beruhen die Differenzen im Schmelzpunkt wohl auf Verunreinigungen. Ob die bei 164° oder 75° schmelzenden Krystalle die reineren sind, lassen wir vorderhand dahingestellt.

Das Hauptergebnis unserer Untersuchungen besteht darin, daß wir dadurch, wie eingangs erwähnt wurde, zur Ausarbeitung einer Wertbestimmungsmethode des Safrans veranlaßt wurden.

Im Anschluß an die Glykosidisolierung haben wir das Filtrat der Petrolätherfällung noch weiter untersucht. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels wurde mit Wasser aufgenommen, wobei sich eine braune Masse von butterähnlicher Konsistenz abschied, die durch Zentrifugieren von der wässerigen Flüssigkeit getrennt wurde. Bei der Destillation der Masse mit Wasserdämpfen ging reichlich Safranöl über. Die zurückbleibende Substanz bestand aus fetten Ölen, woraus freie Fettsäuren erhalten wurden, auf deren eingehendere Untersuchung jedoch verzichtet wurde.

Schließlich erwähnen wir noch einige Beobachtungen, die uns bei der Untersuchung des Petrolätherextraktes auffielen. Nach dem Abdestillieren des Petroläthers wurde die dicke sirupartige Masse über Schwefelsäure im Vacuum sich selbst überlassen. Nach einigen Wochen hatten sich geringe Mengen einer sehr gut krystallisierten Substanz ausgeschieden, deren rhombische Krystallform schon makroskopisch deutlich erkennbar war. Die Krystalle wurden durch Auslese gesammelt und mit Petroläther nachgewaschen. Sie sind in Petroläther leicht, in Alkohol nicht löslich; Schmelzpunkt = 118°. Zu weiteren Untersuchungen war die Ausbeute zu gering.

Der sonstige Rückstand des Petrolätherauszuges wurde mit kaltem Aceton angerührt, wobei sich eine reichliche, bereits von Schüler beobachtete Ausscheidung einer gelblich gefärbten Substanz absetzte, die aus Aceton allein umkrystallisiert, wie Schüler angibt, bei 70—72° schmilzt. Wird jedoch das Umkrystallisieren bei gleichzeitiger Anwendung von Tierkohle fortgesetzt, so erhält man die Substanz in schneeweißer, seidenglänzender, eigenartiger filzähnlicher Gestaltung, die sich unter dem Mikroskop als aus lauter kleinen Nadeln zusammengesetzt erweist; sie schmilzt jetzt bei 63°.

Die Angaben Schüler's, daß es sich um einen Kohlenwasserstoff handle, haben sich bestätigt. Die Untersuchung ergab folgende Werte:

	Gefunden			
Angew. Substanz	Kohlensäure =	Kohlenstoff	Wasser =	Wasserstoff
0,1140 g	0,3578 g	85,59 %	0,1477 g	14,38 %

Der von Schüler beschriebene Kohlenwasserstoff enthielt 84,94% Kohlenstoff und 14,84% Wasserstoff.

Die Substanz zeigte demnach sowohl im Schmelzpunkt 63° wie in der Zusammensetzung Übereinstimmung mit einem Kohlenwasserstoff, den Wirth[1]) im Farbstoff der Ringelblume (Calendula officinalis) nachwies; dieser krystallisierte ebenfalls aus einer Acetonlösung, zeigte den Schmelzpunkt 63° und die Zusammensetzung: 85,61% Kohlenstoff und 14,53% Wasserstoff. Weiterhin fand Börner[2]) in den Blüten von

[1]) Dissertation Erlangen 1891.
[2]) Dissertation Erlangen 1891.

Arnica montana eine Substanz vom Schmelzpunkt 63° und einem Gehalt von 84 % Kohlenstoff und 16 % Wasserstoff, die ebenfalls aus Aceton krystallisierte, während Ehring[1]) aus dem Farbstoffe der Tomate (Lycopersicum esculentum) eine solche vom Schmelzpunkt 71,5° und einem Gehalt von 84,81 % Kohlenstoff und 14,84 % Wasserstoff gewann.

Es wäre interessant, den Zusammenhang der Substanzen untereinander und ihre Beziehungen zu den rotgelben Pflanzenfarbstoffen näher kennen zu lernen.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Das Verfahren von Quadrat und Weiß führt zu keinem reinen Crocin, weil dabei die Abtrennung der von uns nachgewiesenen Glykoside vom Safranfarbstoff nicht erzielt wird. Der von Kayser mit Tierkohle abgetrennte Farbstoff wird durch Einwirkung von Alkohol verändert. Es ist nicht gelungen, das Crocin zu krystallisieren.

2. Ebensowenig konnte das Crocetin als solches rein oder krystallinisch erhalten werden; hingegen gelang es, davon krystallisierte Salze darzustellen.

3. Bei der Spaltung des Crocins tritt Glykose auf, welche als Glykose-β-Naphtylhydrazon nachgewiesen wurde.

4. Der von Schüler beschriebene, aus dem Petrolätherextrakt erhaltene Kohlenwasserstoff war nicht rein. Nach völliger Reinigung schmilzt dieser bei 63° und scheint dann identisch zu sein mit einigen anderen Kohlenwasserstoffen, die in ebenfalls rotgelben Pflanzenfarbstoffen gefunden wurden.

5. Das von Kayser beschriebene Pirkocrocin konnte nicht krystallinisch erhalten werden. Nach der von Kayser angegebenen Vorschrift wurde einmal eine weiße Substanz vom Schmelzpunkt 67° erhalten, die nicht reduzierte.

6. Die eingehende Untersuchung des Petroläther- und Chloroformextraktes führte zur Auffindung von drei krystallisierten Substanzen. Die in Chloroform übergehende Substanz hat Ähnlichkeiten mit dem Kayser'schen Pikrocrocin, indem als Spaltungsprodukte ätherisches Öl mit Safrangeruch und Zucker auftreten. Dieser Zucker aber ist linksdrehend, gibt kein Glykose-β-Naphtylhydrazon, wohl aber das der Glykose oder Fruktose entsprechende Osazon und die Fruktose-Reaktion.

7. In dem absolut alkoholischen Extrakt (nach erschöpfender Behandlung mit Petroläther und Chloroform) wurde ein freier Zucker nachgewiesen, der ebenfalls kein Glykose-β-Naphtylhydrazon, wohl aber das der Glykose oder Fruktose entsprechende Osazon und die Fruktose-Reaktion gibt. Neben diesem freien Zucker konnte ferner ein Glykosid festgestellt werden, das bei der Spaltung ätherisches Safranöl und einen Zucker von den eben erwähnten Eigenschaften liefert. Da die Lösung der Gemenge von freiem Zucker und Glykosid vor und nach der Hydrolyse links dreht, so handelt es sich zweifellos in beiden Fällen um Fruktose.

Die in vorliegender Arbeit beschriebenen Versuche wurden in den Jahren 1903—1905 im Laboratorium für angewandte Chemie an der Kgl. Universität München ausgeführt.

[1]) Dissertation München 1896.

Über ein Verfahren zur Wertbestimmung des Safrans.

Von

Dr. B. Pfyl in Berlin und Dr. W. Scheitz in Meerane.

Das vorzuschlagende Verfahren soll, wie schon die Überschrift andeutet, nicht bloß dazu dienen, um einen im Sinne der „Vereinbarungen" unverfälschten Safran mit analytischen Zahlen zu bewerten, sondern auch dazu, um in den üblichen Safranverfälschungen die Menge des reinen d. h. von Griffeln freien Safrans quantitativ festzulegen. Für den ersten Fall sind bereits Verfahren in Vorschlag gebracht worden. Für den zweiten Fall, wobei es sich hauptsächlich um gepulverten Safran, worin fremde Bestandteile kaum mikroskopisch zu erkennen sind, oder um extrahierten und gepulverten Safran handelt, findet sich bisher kein Wegweiser.

Die bekanntesten der erwähnten Vorschläge beruhen auf colorimetrischer Grundlage, indem der Safran nach der Menge des in ihm enthaltenen Farbstoffes auf Grund einer Vergleichslösung nach den bekannten colorimetrischen Prinzipien abgeschätzt wird. Vinassa[1]) der zuerst als Vergleichslösung eine 10%-ige Kaliumbichromatlösung vorschlug, gibt selbst an, daß bei einer Beurteilung des Safrans nach diesem Verfahren sehr vorsichtig vorgegangen werden müsse. Dowzard[2]) hat die Kaliumbichromatlösung durch eine Chromsäurelösung ersetzt. Über dieses Verfahren hat sich Kayser[3]) in einer Generalversammlung des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker geäußert. Hiernach hat ein und derselbe Analytiker bei Anwendung des Verfahrens von Dowzard bei demselben Safran Zahlen gefunden, die gegen 40% von einander abweichen. Kayser bezeichnet daher mit Recht das Verfahren als unbrauchbar. Jonscher[4]) hat damit ebenfalls schlechte Erfahrungen gemacht; er benutzt als Vergleichsflüssigkeit eine Safranlösung, wodurch es angeblich möglich wird, wenigstens die Voll- oder Minderwertigkeit eines Safrans zahlengemäß auszudrücken. Kayser gibt zu, daß dadurch wesentliche Fehlerquellen ausgeschaltet werden, daß jedoch solche bestehen bleiben, die teils subjektiver Art sind, teils darin liegen, daß die gelbe Farbe an sich sehr ungeeignet für colorimetrische Bestimmungen ist.

Einen von colorimetrischen Vorfahren verschiedenen Weg haben nur Hilger und Kuntze[5]) eingeschlagen. Ihr Vorschlag besteht darin, daß man das im Safran enthaltene Crocetin mittels Normal-Salzsäure im Wasserdampfstrom abscheidet, auf gewogenem Filter sammelt und nach dem Auswaschen zur Wägung bringt. Sie erhielten zwar noch sehr auseinandergehende Ergebnisse, stellten jedoch die Prognose, daß bei weiterer Ausarbeitung der quantitativen Abscheidung von Crocetin brauchbare Ergebnisse zur Wertbestimmung des Safrans zu erhalten seien. Der eine[6]) von uns hatte sich alle Mühe gegeben, um aus dem Verfahren etwas zu machen, indem er einerseits den Einfluß der verschiedenen Säuren von verschiedener Konzentration auf die Crocetinfällungen studierte, andererseits versuchte, das abgeschiedene Crocetin oxydimetrisch

[1]) Arch. d. Pharm. 1892, 230, 353.
[2]) Pharm. Journ. 1898, 61, 443. (Liverpool Chemists Assoc.)
[3]) Vergl. Zeitschr. öffentl. Chem. 1907, 13, 423—424.
[4]) Zeitschr. öffentl. Chem. 1905, 11, 444.
[5]) Arch. Hyg. 1888, 8, 468.
[6]) Scheitz, Inaugural-Dissertation. München 1906.

mit Permanganat zu bestimmen. Aber er kam selbst bei einem und demselben Safran nie zu einigermaßen konstanten Werten. Wie sich bei späteren Versuchen zeigte, geben übrigens auch andere Pflanzenfarbstoffe, namentlich der von Carthamus tinctorius, der vielfach als Verfälschungsmittel angewendet wird, ähnliche Niederschläge. Das Verfahren hätte daher schon aus diesem Grunde einen nur beschränkten Wert gehabt.

Nach den Arbeiten von Hilger und Kuntze[1]), Hilger und Schüler[2]), Kayser[3]) lag es sehr nahe, die Menge des im Safran enthaltenen Zuckers als Maßstab für die Güte der unverfälschten Droge und gleichzeitig als Grundlage für die quantitative Bestimmung des Rein-Safrans in verfälschtem Safran heranzuziehen. Da es uns im Verlaufe der bereits mitgeteilten Versuche[4]) gelungen war, einen wesentlich besseren Einblick in die Verhältnisse zu bekommen, in denen die im Safran enthaltenen Zucker vorliegen, so konnten diese Erfahrungen verwertet werden.

Es scheinen uns hierzu hauptsächlich jene Zuckerarten (einschließlich Glykoside) geeignet, die wir im Chloroformextrakt feststellten, teilweise krystallinisch abschieden und als Glykoside erkannten. Da die Zucker des Handels nicht in Chloroform übergehen, so können sie daher niemals als Ersatz dieser Substanzen gebraucht werden. Da wir ferner auch qualitativ feststellten, daß weder die Griffel noch die üblichen Verfälchungsmittel des Safrans einen Stoff enthalten, der in Chloroform löslich ist und nach der Einwirkung von Säuren Fehling'sche Lösung reduziert, so haben wir uns entschlossen, die dem Zucker des Chloroformextraktes entsprechende Menge des reduzierten Kupfers als Maßstab zur Bestimmung des Rein-Safrans heranzuziehen.

Eine Reihe von Versuchen führte schließlich zur Festlegung des nachfolgenden Arbeitsverfahrens, welches bei reinem Safran übereinstimmende Werte lieferte:

Der Safran wird im Wassertrockenschranke sehr scharf getrocknet, dann fein zerrieben und nochmals getrocknet. Davon wiegt man 5 g auf einer feinen Handwage ab und behandelt sie im Soxhlet'schen Extraktionsapparate 1 Stunde lang mit Petroläther, um das störende Fett zu entfernen. Es wird sodann der der Papierpatrone anhaftende Petroläther durch vorsichtiges Erwärmen im Wassertrockenschrank vollständig verjagt und dieselbe Substanz ebenfalls im Soxhlet'schen Extraktionsapparate 2 Stunden lang mit Chloroform ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibt ein brauner Rückstand, der mit heißem Aceton aufgenommen wird. Diese Lösung spült man sorgfältig in ein kleines Becherglas, das etwas mehr als 25 ccm Wasser enthält. Das Volumen von 25 ccm ist mit einem Teilstrich am Becherglas markiert. Es wird nun das Becherglas mit einem durchlochten Uhrglase bedeckt und das Aceton über einer kleinen Flamme auf dem Drahtnetz völlig weggekocht. Dann gibt man 5 ccm Normal-Salzsäure hinzu und hält die Flüssigkeit etwa 15 Minuten unter teilweisem Ersatz des verdampften Wassers bis zur Marke im Kochen. Es tritt hierbei unter Auftreten des Geruches nach Safranöl und Abscheidung brauner schmieriger Massen die Spaltung des Glykosids ein. Nach dem Erkalten läßt sich die Flüssigkeit leicht filtrieren, wobei man das Filter mit wenig Wasser nachwäscht. Das schwach gelb gefärbte Filtrat wird nun nach der Neutra-

[1]) Arch. Hygiene 1888, 8, 468.
[2]) Schüler, Inaugural-Dissertation. München 1899.
[3]) Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1884, 17, 2228.
[4]) Diese Zeitschrift 1908, 16, 237.

lisation mit Normal-Alkalilauge zu einer Allihn'schen Zuckerbestimmung benutzt. Man kocht eine Mischung von je 25 ccm der getrennten Fehling'schen Lösungen mit 50 ccm Wasser einmal auf, versetzt sodann mit der zu prüfenden Flüssigkeit und hält vom Wiederbeginn des Kochens an genau 2 Minuten im Sieden. Das abgeschiedene Kupferoxydul wird dann in der bekannten Weise im Asbestfiltrierrohre abgesaugt, ausgewaschen, mit Alkohol und Äther nachgespült und im Wasserstoffstrome zu metallischem Kupfer reduziert und als solches gewogen. Es ist durchaus notwendig, nur sehr gut getrockneten Safran zu verwenden und auch bei der Operation selbst darauf zu achten, daß keine Spur Wasser in den Extraktionsapparat gelangt, da sonst der Wert für metallisches Kupfer leicht zu hoch gefunden wird. Auch hat man sich vor der Extraktion mit Chloroform davon zu überzeugen, daß der dem Pflanzenpulver anhaftende Petroläther vollständig verjagt ist, da andernfalls das Chloroform nur unvollkommen einwirkt und dann zu niedrige Werte gefunden werden.

Trotz der bereits mitgeteilten qualitativen Ergebnisse, wonach der Chloroformextrakt der Griffel und der üblichen Verfälschungsmittel des Safrans nach der Einwirkung von Säuren nicht reduziert, haben wir der Kontrolle und Sicherheit halber die üblichen Verfälschungsmittel genau nach dieser Methode untersucht. Die hierbei gemachten Beobachtungen seien hier kurz mitgeteilt:

1. Zunächst wurde ein Safran von bekannter Kupferzahl nach dem Entfernen der Narben nochmals analysiert. Man beobachtete, daß das für den ursprünglichen Safran gefundene Kupfer von 0,1988 auf 0,04 g des minderwertigen Rückstandes zurückging. Sorgfältig von den Narben abgetrennte Griffel gaben an Chloroform keinerlei reduzierende Substanzen ab.

2. Lignum Santali. Der stark grün fluoreszierende Chloroformextrakt hinterläßt einen erheblichen Rückstand. Nach der Spaltung und Neutralisation scheidet sich ein reichlicher Niederschlag ab, von dem abfiltriert werden muß. Die klare Lösung reduziert Fehling'sche Lösung nur äußerst schwach, sodaß der entstandene Niederschlag von Kupferoxydul quantitativ nicht in Betracht kommt.

3. Rhizoma Curcumae. Der ebenfalls grün fluoreszierende Chloroformauszug reduziert nach dem Entfernen des Chloroforms Fehling'sche Lösung stark. Nach der Spaltung und Neutralisation jedoch bewirkt die von den ausgeschiedenen Stoffen abfiltrierte Flüssigkeit nur noch eine äußerst geringe kaum wägbare Kupferabscheidung.

4. Lignum Campechianum gibt wenig Substanz an Chloroform ab. Nach der Spaltung wird Fehling'sche Lösung nicht reduziert.

5. Flores Rhoeodos geben wenig Substanz an Chloroform ab. Der Rückstand reduziert nach der Einwirkung von Säuren nur äußerst gering.

6. Flores Paeoniae verhalten sich ebenso.

7. Honig, der zur Unterbringung anorganischer Beschwerungen bekanntlich häufig dem Safran beigemengt wird, gibt an Chloroform keinen Stoff ab, der Fehling'sche Lösung reduziert.

8. Ringelblume (Calendula officinalis L.) reduziert vor und nach der Einwirkung von Säuren nicht.

9. Safflor (Carthamus tinctorius) verhält sich ebenso.

Der sogenannte Cap-Safran sowie die spanische Golddistel, die ebenfalls als Verfälschungsmittel verwendet werden sollen, waren trotz zahlreicher Bemühungen einiger

erster Drogenhäuser nicht aufzubringen. Sie haben also wohl nur sehr untergeordnete Bedeutung.

Es ist somit festgestellt, daß in einem griffelhaltigen oder in verfälschtem Safran im wesentlichen nur die Narben des Safrans an Chlorofom lösliche Substanzen abgeben, die nach der Einwirkung von Säuren Kupferlösung in meßbarer Menge reduzieren.

Im Hinblick auf dieses erfreuliche Ergebnis haben wir eine Anzahl der üblichsten Handelssorten des Safrans untersucht, um festzulegen, ob der Gehalt an den in Frage kommenden reduzierenden Stoffen bei Safransorten verschiedener Herkunft weit auseinandergeht. Als die für Deutschland in Betracht kommenden Safransorten des Handels werden in den „Vereinbarungen" bezeichnet:

1. Österreichischer Safran (selten),
2. Französischer Safran,
3. Spanischer Safran.

Trotz aller Bemühungen einiger erster Drogenhäuser war österreichischer Safran nicht zu beschaffen. Er scheint demnach vollständig vom Markte verschwunden zu sein.

Die Versuchsergebnisse bei den übrigen Safransorten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

No.	Handelsmarke	Preis für 100 g in Mark	Aussehen	Gefundenes Kupfer g
1	Crocus Gatinais electus .	12,—	Dunkelrot, nur reine Narben . . .	0,2090
2	„ „	12,—	„ „ „ „	0,1996
3	„ „	12,—	„ „ „ „	0,2010
4	Spanisch. Safran eleg. I a	11,—	„ „ „ „	0,1756
5	„ „ natur. sup. .	9,50	Ansätze von Griffeln	0,1710
6	Crocus Hispanicus . . .	9,50	nur sehr geringe Ansätze von Griffeln	0,1670
7	„ „ I a . .	9,—	Ansätze von Griffeln	0,1576
8	„ „ No. 2 . .	8,50	„ „ „	0,1610
9	„ „ No. 3 . .	8,—	reichlich Griffel enthaltend . . .	0,0930
10	Marke „El"	8,50	dunkelrot, wenig Griffel	0,1370
11	„ G.	8,—	„ „ „	0,1230
12	„ D.	6,25	viele Griffel enthaltend	0,0780
13	„ E.	6,—	„ „ „	0,0640
14	Französischer Safran, eleg.	12,—	hellrot, nur reine Narben . . .	0,1500
15	„ „ natur. . .	9,50	mit geringen Ansätzen von Griffeln	0,1502
16	„ „ „ . . .	9,—	„ „ „ „ „ .	0,1476
17	Span. Safran, gemahlen I a	10,50	ziegelrotes Pulver	0,1356
18	„ „ gemahlen II a	10,—	„ „	0,1192
19	Safran des Kleinhandels	2,—	braunrotes Pulver	0,0474

Auf Grund der angeführten Zahlen hat man zweifellos schon Anhaltspunkte um die Minder- oder Vollwertigkeit eines Safrans zu erkennen. Aber man ist noch nicht imstande, die Menge des reinen Safrans in einem griffelhaltigen oder verfälschtem Safran quantitativ, d. h. in Prozenten auszudrücken. Man würde z. B. zu falschen

Ergebnissen gelangen, wenn man bei einem verfälschten Safran, der die Kupferzahl 0,0661 gibt, etwa nach dem Ansatz:

$$0{,}2090\ \mathrm{Cu} : 100\,\% = 0{,}0661\ \mathrm{Cu} : x\,\%;$$

$x = 31{,}6\,\%$ reinen Crocus Gatinais electus berechnete.

Denn bekanntermaßen geht die Abscheidung des Kupferoxyduls aus Fehling'scher Lösung nicht proportional der vorhandenen Zuckermenge vor sich; sie ist vielmehr mit der Konzentration der Zuckerlösung variabel. Man muß daher zuvor verschiedene Mengen ein und desselben Safrans analysieren, damit die Zwischenwerte mit annähernder Genauigkeit durch Interpolation gefunden werden können. Als Grundlage wurde die beste Sorte Crocus Gatinais electus gewählt; die Untersuchung ergab:

Angew. Subst. .	5,0	4,5	4,0	3,5	3,0	2,5	2,1	1,2	1,0 g
Kupfer . . .	0,2090	0,1870	0,1619	0,1120	0,0828	0,0614	0,0476	0,0264	0,0230 g

Vorausgesetzt nun, daß es keinen wesentlich besseren als den von uns zugrunde gelegten Safran gibt und daß man diesen besten als Maßstab für die Wertbestimmung heranzieht, sind hiermit alle Werte für die quantitative Feststellung des reinen Safrans in Gemischen mit Griffeln oder den üblichen Verfälschungsmitteln gegeben.

Die Berechnung wird am zweckmäßigsten ein Beispiel erläutern:

Angewandte Substanz: 5,0 g; gefundenes Kupfer: 0,0661 g; diese Zahl ist in der Tabelle nicht angegeben. Wir suchen die nächst niedrigere Zahl; das ist 0,0614. Diese würde 2,5 g Safran entsprechen; die nächst höhere aber 3 g. Um die unserer Kupfermenge entsprechende Safranmenge zu finden, müssen wir daher interpolieren. Wir haben dann den Ansatz [1]:

$$0{,}0214 : 0{,}5 = 0{,}0047 : x$$
$$x = 0{,}10.$$

Diese Differenzzahl muß daher noch den 2,5 g hinzugezählt werden, um die entsprechende Safranmenge in 5 g angewandter Substanz zu finden. In 5 g Substanz sind demnach 2,6 g oder 52 % echten Safrans enthalten.

Dieses Beispiel war eine Analyse, die der eine von uns ausführte, ohne den geringsten Anhaltspunkt darüber zu haben, wieviel Safran in der ihm übergebenen Mischung vorlag. Es war tatsächlich eine Mischung von 50 % Safran mit 50 % Carthamus tinctorius. Desgleichen wurden ihm noch zwei unbekannte Mischungen übergeben, deren Untersuchungsergebnisse und deren tatsächlicher Gehalt an Safran hier noch angeführt werden sollen:

I. Angewandte Substanz: 5 g; gefundenes Kupfer: 0,0448 g.

$$0{,}0212 : 0{,}9 = 0{,}0179 : x \qquad x = 0{,}8$$

Es wurden demnach gefunden in 5 g Substanz 1,2 + 0,8 = 2 g oder 40 % Rein-Safran tatsächlich vorhanden waren 41 %.

II. Angewandte Substanz: 5 g; gefundenes Kupfer: 0,0370 g

$$0{,}0212 : 0{,}9 = 0{,}0106 : x \qquad x = 0{,}45$$

Es wurden demnach gefunden in 5 g Substanz 1,2 + 0,45 = 1,65 g oder 33 % Rein-Safran, die auch tatsächlich vorhanden waren.

Zum Schlusse ist noch die Frage zu erörtern, ob aus den gefundenen Zahlen des Reinsafrans zugleich die Menge der tatsächlichen Verfälschung berechnet und angegeben werden kann. Dies wäre zweifellos zu bejahen, wenn es sich immer

---

[1] In diesem Ansatz ist 0,0214 die Differenz zwischen den Kupferzahlen, die 3,0 und 2,5 g Safran entsprechen und 0,0047 die Differenz zwischen der gefundenen und der nächst niedrigeren Kupferzahl.

um Fälschungen von Crocus Gatinais electus oder der feinsten Sorten handeln würde. Der Fälscher aber wird sich hüten, von so ausgezeichneter Ware auszugehen. Wenn er aber nun z. B. einen spanischen Safran nat. mit 10 % Griffeln verwendet, der nach den Vorschlägen der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker noch nicht als verfälscht angesehen werden soll, so könnte unsere Berechnung mit der tatsächlich vom Fälscher ausgeführten Mischung natürlich in keiner Weise übereinstimmen.

Man wird sich daher auf Grund der Analysen begnügen müssen anzugeben: Die fragliche Probe enthält in 100 Teilen rund soviel Gewichtsteile reinen Safran, wie x Gewichtsteilen feinstem Safran von der Kupferzahl 0,209 g entsprechen.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Der Chloroformextraktrückstand der scharf getrockneten und mit Petroläther behandelten Safrannarben, in welchem durch unsere früheren Untersuchungen Fruktose und ein diesen Zucker lieferndes Glykosid nachgewiesen sein dürften, reduziert auch bei Anwendung relativ kleiner Mengen von Substanz (unter 1 g) Fehling'sche Lösung sehr stark, während kleinere Mengen (unter 5 g) von Griffeln sowie der üblichen Verfälschungen des Safrans unter denselben Umständen nicht oder in kaum wägbarer Menge reduzieren.

5 g feinster Crocus Gatinais electus geben nach dem beschriebenen Arbeits-Verfahren 0,2090, 0,1996, 0,2010 g Kupfer, während französischer Safran im Mittel etwas weniger Kupfer liefert. Die Kupferzahlen von griffelhaltigen Safranen liegen bedeutend tiefer.

Nach demselben Verfahren liefern 5 g Griffel und 5 g der häufigsten Verfälschungsmittel des Safrans: Carthamus tinctorius und Calendula officinalis nicht eine Spur Kupfer. Auch die anderen Verfälschungsmittel reduzieren nicht oder kaum meßbar. Etwas Vorsicht dürfte vielleicht nur bei Curcuma und Sandelholz am Platze sein.

2. Unter Benützung der Interpolationstabelle auf Seite 351 und unter der Voraussetzung, daß man den von uns gewählten besten Crocus Gatinais electus als Maßstab für die Bewertung heranzieht, kann daher voraussichtlich in allen üblichen Verfälschungen des Safrans die Menge des Reinsafrans quantitativ bestimmt werden.

In 3 unbekannten Mischungen von feinstem spanischem Safran mit der Kupferzahl 0,2090 g mit Carthamus tinctorius wurde die Menge des Reinsafrans einmal auf 2 %, einmal auf 1 % und einmal ganz genau gefunden.

In Anbetracht der Wichtigkeit des Gegenstandes wäre eine Nachprüfung des Verfahrens und die Angabe möglichst vieler Kupferzahlen von reinen und verfälschten Safranen zum Ausbau und zur Verfeinerung dieser sehr erwünscht, insbesondere da Verfasser sich vorderhand mit diesem Arbeitsgebiete leider nicht weiter befassen können.

Wie uns von privater Seite mitgeteilt wird, ist die Methode bereits mit gutem Erfolge in der Praxis angewendet worden und hat sie sich als durchaus brauchbar erwiesen.

Die in vorliegender Arbeit beschriebenen Versuche wurden in den Jahren 1903—1905 im Laboratorium für angewandte Chemie an der Kgl. Universität in München ausgeführt.

Veränderungen des Senfes durch Proteus und dadurch verursachte Vergiftungen[1]).

Von

Prof. Dr. E. Bertarelli und Dr. M. Marchelli.

Mitteilungen aus dem Hygienischen Institut der Universität Parma.
(Direktor: Prof. E. Bertarelli).

Das Senfmehl ist Gegenstand zahlreicher Verfälschungen gewesen, und in allen Lehrbüchern sind die wichtigsten dieser Verfälschungen erwähnt. Es gibt außerdem mehrere zusammenfassende Arbeiten über diesen Gegenstand. In den Arbeiten von Griggi[2]), Albert E. Leach[3]) Hartwich und Vuillemin[4]) findet man alles, was in dieser Hinsicht den Forscher interessieren kann.

Dagegen findet man in der Literatur nur sehr wenige Angaben über die spontanen Veränderungen dieses Produktes. In mehreren Lehrbüchern wird sogar ohne weiteres behauptet, daß Senf ein gutes Darmdesinfiziens sei, und es wird demselben und seinen Zubereitungen ein bedeutendes keimtötendes Vermögen zugeschrieben. Dadurch erklärt es sich, daß es in der Gesetzgebung keine besonderen Vorschriften hinsichtlich der Überwachung bezw. Untersuchung dieses Produktes in bezug auf seine spontanen Veränderungen gibt.

Was den natürlichen Senf anbetrifft, so haben wir, wenn man von dem Verschimmeln[5]), einer Veränderung, welche eigentlich bei normalem Senf kaum möglich erscheint, absieht, darüber keinerlei Angaben gefunden. Dagegen muß man von vorneherein annehmen, daß Veränderungen leichter eintreten bei dem Speisesenf und zwar besonders in Form desjenigen Produktes, welches die Franzosen als „moutarde diaphane" bezeichnen. In diesem Falle erleichtert der Zusatz von Wasser die Spaltung des Senfglykosids (myronsaures Kalium) in Glykose, saures Kaliumsulfat und sulfocyansaures Allyl, und es wird durch das Schwinden des Myronates, welchem die keimtötende Wirkung größtenteils zukommt, die Verwendbarkeit des Präparates bedeutend vermindert, obwohl die Fabrikanten die Anwesenheit des sulfocyansauren Allyls als zur Erhaltung des Präparates genügend betrachten.

Die Haltbarkeit müßte außerdem durch den Zusatz von Essig bezw. von Essigsäure, welcher jedoch innerhalb gewisser Grenzen (2—3 %) bleiben muß, noch erhöht werden.

---

[1]) Die bakteriologischen Untersuchungen wurden von Prof. Bertarelli und die chemischen von Dr. Marchelli ausgeführt. Die Arbeit wurde in dem Laboratorium des Herrn Prof. G. Battou ausgeführt, welcher uns dasselbe in der freundlichsten Weise zur Verfügung stellte. Diese Arbeit wurde am 27. März 1908 in der Società medica di Parma mitgeteilt, wobei Präparate und Kulturen vorgelegt wurden.

[2]) Griggi, Sofisticazioni del seme della senape. — Bollettino chimico-farmaceutico 1898, 355.

[3]) Albert E. Leach, Zusammensetzung und Verfälschung von Senfpulver. — Journ. Amer. Chem. Soc. 1907, 26, 1203; diese Zeitschrift 1905, 9, 229.

[4]) C. Hartwich und A. Vuillemin, Beiträge zur Kenntnis der Senfsamen. — Apotheker-Zeitung 1905, 20, 162; diese Zeitschrift 1905, 10, 699.

[5]) Normen des Vereins Deutscher Senffabrikanten. — Zeitschr. öffentl. Chem. 1904, 10, 183.

Die Senffabrikanten müssen alles dieses durch eine langjährige Erfahrung erkannt haben, da sie es in Deutschland als angezeigt betrachtet haben, bestimmte Maßregeln für eine gute Erhaltung der Senfdauerwaren festzustellen.

Nichtsdestoweniger ist der Speisesenf (Mostrich) ein veränderliches Produkt. In der Literatur findet man diesbezüglich nur eine einzige Angabe. A. Kossowicz[1]) hat Proben eines Senfs französischer Herkunft untersucht, welche deutliche Zeichen einer Veränderung aufwiesen. Diese Senfproben hatten einen unangenehmen, ranzigen Geruch und man konnte bei denselben die Zeichen einer Gärung wahrnehmen.

Aus diesem Senfe konnte Kossowicz zwei Bakterienarten isolieren. Den einen bezeichnet er als Bacillus sinapivorax; derselbe verflüssigt Gelatine, bewirkt eine Vergärung des Zuckers und kann die Entwickelung von Gas aus dem Senf verursachen. Die zweite Bakterienart, welche er Bacillus sinapivagus benennt, bedingt keine Gärung des Zuckers; es soll demselben die Entwickelung des unangenehmen Geruches zuzuschreiben sein, welchen Kossowicz bei den von ihm untersuchten Senfen wahrnahm.

Um die eben erwähnte Veränderung des Senfs zu vermeiden, empfiehlt Kossowicz den Zusatz von 0,5—1% Essigsäure. Ob die von diesem Autor gefundenen Keime eine eigene Benennung verdienen, können wir hier nicht beurteilen, da wir nicht Gelegenheit hatten, die Originalarbeit selbst durchzulesen.

Die Fälle, welche unsere nachfolgenden Untersuchungen veranlaßten, bieten ein gewisses Interesse bezüglich der Haltbarkeit der Senfpräparate und der Gefahren, welche mit der Aufbewahrung derselben verknüpft sind.

Am 16. Januar d. J. hatte die Familie des einen von uns in einem Dorfe in der Umgebung von Turin ein Töpfchen Moutarde diaphane gekauft, welches aus einer Turiner Fabrik stammte. Als das Töpfchen während einer Mahlzeit geöffnet wurde, wurde sofort ein Geruch wahrgenommen, welcher von demjenigen normalen Senfes abwich. Man beobachtete auch deutlich, daß im Senf eine Gärung stattgefunden hatte, da in der Senfmasse große Gasblasen vorhanden waren. Auch fühlte sich die Senfmasse lockerer als gewöhnlich an; es schien gleichsam, als ob das entwickelte Gas mit der Senfmasse innig gemischt war.

Einige der anwesenden Personen mochten den Senf nicht genießen; einer dagegen, welcher die Gärung dem Stöpsel des Töpfchens zugeschrieben und das Präparat gekostet und den Geschmack nur wenig verändert gefunden hatte, genoß eine gewisse Menge des Senfes; das gleiche war bei einem Dienstmädchen der Fall.

Einige Stunden später klagten beide Personen über Magenschmerzen und allgemeines Unwohlsein, die eine derselben hatte auch Erbrechen, allgemeine Schwäche, beschleunigten Puls, Kopfschmerzen und am nächsten Tage diarrhöische Stuhlentleerungen. Das Unwohlsein und die Schwäche dauerten einige Stunden. Da die Symptome aber nicht gefährlich erschienen, wurde nur etwas starker Kaffee dargereicht.

Aus leicht begreiflichen Gründen wurde gleich angenommen, daß es sich bei beiden Personen um eine leichte auf den Senf zurückzuführende Vergiftung handelte. Es fehlte sonst jeder Anhaltspunkt, um auf anderem Wege die Erscheinungen zu erklären. Die Symptome verschwanden nach kurzer Zeit und die geringe Vergiftung hinterließ keine weiteren Spuren.

---

[1]) A. Kossowicz, Die Zersetzung des französischen Senfes durch Bakterien und deren Bekämpfung. — Zeitschr. landw. Versuchswesen in Österreich 1906, 9, 111; diese Zeitschrift 1907, 14, 239.

Das Senfpräparat wurde untersucht. Die Farbe desselben war die gewöhnliche, dagegen wies die veränderte Konsistenz auf die stattgefundene Gärung hin, welche auch durch zahlreiche in der ganzen Senfmasse verteilte und mit demselben innig gemischte Gasblasen bewiesen wurde. Der unangenehme Geruch wich von dem typischen Geruch der Moutarde diaphane ab („à la ravigote", stand auf dem Topf). Außer einem geringen Essiggeruch bestand ein besonderer Geruch, welcher an den der Salzlake verdorbener Anchovis erinnerte, mit einem typischen ranzigen Nebengeruch. Der Geschmack des Präparates war nicht übermäßig unangenehm; man merkte aber, daß der ursprüngliche natürliche Geschmack stark verändert war, ohne die Veränderung genau bezeichnen zu können.

Durch die mikroskopische Untersuchung des Senfteiges wurde gleich die Ursache der Veränderung desselben nachgewiesen. In mit Wasser oder mit physiologischer Kochsalzlösung angefertigten Frischpräparaten fanden wir zwischen vielem amorphen Material und einigen, für das Senfmehl charakteristischen Gewebsfetzen eine bedeutende Zahl länglicher, stark lichtbrechender Stäbchen. Das mit Wasser gemischte Material wurde bei 37° C gehalten und im hängenden Tropfen untersucht, wobei sich ergab, daß sich die Stäbchen auf dem sedimentierten Senf gesammelt hatten und unbeweglich waren.

Es wurden ferner Ausstrichpräparate angefertigt; in diesen waren die Keime schwer zu erkennen, wahrscheinlich weil sie bei dem starken Fettgehalt des Senfes in der Umgebung die Farben nicht aufnahmen. Die Färbung der Keime gelang dagegen durch Anwendung der Ziehl'schen Phenollösung, nachdem das Präparat warm mit einer 10%-igen Tanninlösung gebeizt worden war. Auf diese Weise wurden die länglichen, dünnen, stäbchenförmigen Bildungen sehr deutlich gefärbt; man konnte auch deutlich sehen, daß sie mit einer Kapsel versehen waren. Außer diesen äußerst zahlreichen Mikroorganismen wurden weder sonstige Schizomyzeten noch Keime anderer Art beobachtet. Der Verdacht, daß es sich um eine Infektion durch Proteus-Formen handelte, war daher begründet.

Es wurden Kulturen auf verschiedenen Nährböden angelegt, und zwar auf Agar, Laktose-Agar, Glykose-Agar, Senf-Agar, sterilem Senf u. s. w. Es sei gleich hier bemerkt, daß die Kulturen auf sterilem Senf — es wurden dazu gute französische Senfsorten angewendet — und auf Senf-Agar alle, mit Ausnahme einer Kultur auf Senf-Agar, einen negativen Ausgang hatten. Dagegen erhielt man auf den gewöhnlichen Kulturböden in allen Kulturen die Entwickelung einer gewissen Zahl von ausgebreiteten Kolonien mit gefingerten Rändern und einer großen Neigung zur Ausbreitung. Der Keim wuchs sehr gut auf allen Kulturböden und wies folgende morphologischen und biologischen Kennzeichen auf:

Gerade, 1,5—2,5 μ lange Stäbchen mit abgerundeten Enden; keine Sporenbildung; äußerst beweglich; in Bouillonkulturen zeigt er keine deutlich sichtbare Kapsel mehr; mit der Gram'schen Lösung war er färbbar.

Seine kulturellen Kennzeichen sind, kurz zusammengefaßt, folgende: In Bouillonkulturen erzeugt er eine gleichmäßige Trübung und nach zwei Tagen einen reichlichen Bodensatz. Er wächst in Gelatine und verflüssigt diese. Die isolierten Kolonien in Gelatine und auf Agar sind ziemlich dick und haben zackenförmige, mit zahlreichen Ausläufern versehene Ränder. Strichkulturen auf Agar geben einen weißlich-grauen Belag. Auf Kartoffeln bildet sich ein zuerst

weißlicher, später dunklerer Belag; haftet nicht sehr stark an der Oberfläche des Nährbodens an.

Der Bacillus erzeugt keine Nitrite; es bildet sich wenigstens nach zwei Tagen kein Indol. Laktose-Agar mit Lackmus wird nicht gerötet; auch die Farbe des Lackmus-Milchserums wird nicht verändert; Milch wird nicht zur Gerinnung gebracht. Es handelt sich daher um eine der der Gram'schen Färbung widerstehenden Proteus-Arten.

Auf Grund seiner Kennzeichen könnte man den Pilz für mit dem Proteus Zeukeri identisch halten. Wir sehen hier aber von einer genauen Klassifizierung ab und verweisen diesbezüglich den Leser auf die jüngst erschienene Arbeit von C. Klieneberger[1], welche viele für die systematische Differenzierung dieser Gruppe wichtige Anhaltspunkte enthält.

Die Veränderung des Senfes war also durch eine Infektion mit Proteus Zeukeri verursacht, welcher sich im Senfe selbst üppig entwickelt hatte.

Über den Ursprung dieses Proteus kann kein Zweifel bestehen. Höchstwahrscheinlich gelangten die Keime in den Senf mit den Anschovisteilen, welche dem Senfe beigemengt wurden, um ihm den charakteristischen Geschmack zu verleihen. Der Geruch selbst wies auf das Verdorbensein der beigemengten Anschovis hin. Es ist übrigens bekannt, daß man sehr oft in verdorbenen Anschovis solche Proteus-Infektionen beobachten kann.

Es fragt sich nun, wie dieser Keim so gut in einem Medium leben und sich entwickeln kann, welches an und für sich so wenig für die Entwickelung von Keimen geeignet erscheint und sogar im allgemeinen als ein gutes Desinficiens betrachtet wird. Auf den ersten Blick erscheint die Sache noch unbegreiflicher, wenn man bedenkt, daß bei der Bereitung des gewöhnlichen Speisesenfs aus Senfmehl dem Gemisch häufig noch Essig zugesetzt wird. Damit diese Veränderung vor sich gehen kann, muß die verwendete Senfsorte sehr arm an Myronat und der Essigzusatz ein sehr geringer gewesen sein bezw. der zugezetzte Essig wenig Essigsäure enthalten haben.

Da wir nun einmal die beschriebene Veränderung des Senfes tatsächlich beobachtet hatten, untersuchten wir eine gewisse Anzahl weiterer Senfproben und wendeten unsere Aufmerksamkeit dabei besonders denjenigen Mustern zu, welche anscheinend Zeichen einer Veränderung aufwiesen. Wir hatten keine Schwierigkeit, unter mehreren Töpfchen Senf zwei zu finden, bei denen sowohl in bezug auf Geschmack wie Geruch deutliche Zeichen einer Veränderung wahrzunehmen waren. Die beiden Töpfchen stammten aus derselben Fabrik wie dasjenige, welches uns zu den Untersuchungen veranlaßt hatte. Bei beiden Töpfchen fanden wir bei der mikroskopischen Untersuchung eine ziemlich große Anzahl von beweglichen, mit den gewöhnlichen Farblösungen schwer färbbaren Keimen. Sie waren jedoch nicht so zahlreich wie bei dem ersten Töpfchen. Aus der kulturellen Prüfung und den übrigen Eigenschaften ergab sich, daß es sich um denselben Bacillus handelte. Wir haben auch mehrere Töpfchen Senf französischen Ursprungs untersucht, aber in denselben nie Keime nachweisen können.

Unsere Beobachtung hatte also eine gewisse Bedeutung. Wie aus dem Gesagten hervorgeht, ist die Infektion mit Proteus-Keimen nicht eine zufällige, seltene Erscheinung, sondern sie kann wahrscheinlich überall dort stattfinden, wo die gün-

---

[1]) C. Klieneberger, Klinische und kritische Beiträge zur Differenzierung pathogener Proteus-Arten. — Zeitschrift für Hygiene. 1908, 58, 85.

stigen Bedingungen gegeben sind, die wir oben gekennzeichnet haben, nämlich ein an Myrosin, Glykosid und ätherischem Öl armes Senfmehl und geringer Zusatz von Essig.

Die künstliche Veränderung von Senf durch Einimpfung der von uns isolierten Proteus-Art ist uns bei einigen Proben von italienischen Senfen gelungen: dagegen hatte die Einimpfung auf Senfe französischen Ursprungs, wenigstens bei den von uns geprüften Marken, stets ein negatives Ergebnis. Das beweist, daß man durch eine sorgfältige und gute Bereitung Moutarde diaphane erhalten kann, welche frei von der erwähnten Verunreinigung ist. Außerdem eignet sich schwerlich der kultivierte Proteus wieder dazu, auch auf Senfen zu wachsen, welche mit denjenigen identisch werden, in welchen die ursprüngliche spontane Veränderung beobachtet wurde; d. h. der Keim hat sich, wie es in ähnlichen Fällen stets der Fall ist, nach und nach angepaßt bezw. daran gewöhnt, in einem Nährboden zu wachsen, welcher nicht als ein für die Entwickelung des Proteus geeigneter angesehen werden kann; aber der Keim verliert auch, wenn er in die gewöhnlichen künstlichen Entwickelungsverhältnisse der Kulturböden gebracht wird, seine Anpassung an den abnormen Nährboden.

Die sauer reagierenden Senfsorten eignen sich nicht für die Entwickelung des Proteus; deshalb erscheint der Zusatz eines ziemlichen Prozentsatzes (2—3 %) Essigsäure — letztere ist besser als Essig, weil dieser eine wechselnde und unzuverlässige Zusammensetzung und Wirkung hat — als ein gutes Mittel, um den Senf bezw. die Senfzubereitungen haltbar zu machen.

Wir haben uns nun die Frage vorgelegt, welches die Veränderungen in dem Senfe gewesen sind, die die in unseren beiden Fällen beobachteten Vergiftungserscheinungen bedingt haben. Es lag nahe an die Bildung von Ptomainen zu denken. Für diese Annahme sprachen nämlich die Natur der isolierten Keime, die Anwesenheit des von Anchovis herstammenden Materials und bis zu einem gewissen Grade die Erscheinungen der Vergiftung selbst. Es war unmöglich, zu entscheiden, ob sich die Ptomaine auf Kosten der Bestandteile des Senfes gebildet hatten oder ob sie schon in den Anchovis vorhanden waren, welche dem Senf beigemengt worden waren. Auch der Versuch künstlich eine identische Senfsorte zu infizieren, konnte keine genügenden Anhaltspunkte liefern, da man leicht begreifen kann, daß die Identität nur eine anscheinende gewesen wäre und der Beweis dafür gefehlt hätte, daß die zur Zubereitung des Senfes angewendeten Substanzen in beiden Fällen die gleichen waren. Jedenfalls war die Annahme, daß es sich um die Anwesenheit von Ptomainen handle, eine sehr natürliche. Es wurden auch Versuche bezw. Proben ausgeführt, um die Ptomaine, wenn möglich, nachzuweisen, und zu diesem Zwecke sowohl der erste Senftopf wie auch die beiden anderen untersucht. Es wurde hierbei das Otto'sche Verfahren angewendet: Der Senf wurde gekocht und dann mit konzentriertem Alkohol behandelt (um die durch die zugesetzte Essigsäure bedingte Säure zu neutralisieren), dann wurde in der üblichen Weise etwas Weinsteinsäure bis zur sauren Reaktion zugesetzt; das Gemisch wurde einige Stunden im Wasserbade auf 40—60° C erwärmt, dann die Masse filtriert und zuletzt, nachdem sie kalt geworden war, ausgedrückt. Diese Behandlung wurde wiederholt und der feste Rückstand mit Alkohol gewaschen. Es wurde der Alkohol, wie üblich, bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur verdunstet, und die Flüssigkeit, nachdem sie auf ein kleines Volumen eingeengt war, filtriert. Das Filtrat wurde zu der Konsistenz eines Extraktes gebracht. Der Rückstand wurde mit absolutem Alkohol ausgezogen, die filtrierte alkoholische Lösung

auf dem Wasserbade verdunstet, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und der wässerigen Lösung unter fortwährendem Rühren Äther zugesetzt.

Die Behandlung mit Äther wurde wiederholt. Nachdem die saure Lösung mit Äther ausgezogen worden war, wurde sie unter Umrühren so lange mit Natriumbicarbonat versetzt, bis sie alkalisch reagierte. Nach Verdampfung des Äthers wurde der Rückstand in Wasser gelöst. Auf diese Weise wurde eine wässerige Lösung erhalten, welche nach der Filtration eine leicht gelbliche Farbe aufwies.

Die alkalische Lösung wurde mehrmals mit Goldchlorid und mit Jod-Jodkalium auf Ptomaine geprüft. Bei beiden Proben entstand eine deutliche Fällung, die jedoch so gering war, daß eine weitere Untersuchung derselben nicht ausgeführt werden konnte.

Es sei darauf hingewiesen, daß die Menge des untersuchten Senfes so gering war (70 g), daß eine weitere Untersuchung nicht vorgenommen werden konnte. Die alkoholische Lösung wurde auch bei Versuchstieren geprüft. Aus den 70 g Senf hatten wir 20 ccm alkoholische Lösung erhalten.

Eine kleine Maus, welcher 0,2 ccm der Flüssigkeit ins Peritoneum eingeführt wurden, starb nach 32 Stunden unter spastischen Kontraktionen. Die Tiere, denen kleinere Mengen eingeimpft wurden, starben nicht.

Aus diesen Ergebnissen kann man keine endgültigen Schlussfolgerungen ziehen; es liegt jedoch die Vermutung nahe, daß sich in den betreffenden Senfpräparaten tatsächlich kleine Mengen von Ptomainen gebildet hatten, welche wir aber nicht bestimmen konnten.

Es wurden nach dem Otto'schen Verfahren auch normale Senfproben derselben Herkunft untersucht; es ließen sich bei diesen in der alkoholischen Flüssigkeit keine basischen Substanzen der Ptomaingruppe nachweisen.

Mit den Senfmustern wurden auch andere Untersuchungen vorgenommen, um festzustellen, welche sonstigen Veränderungen etwa bei dem Verderben des Senfes stattgefunden hatten. Um einen Vergleich anstellen zu können, wurde ein gut gemischtes Senfpräparat in zwei gleiche Teile geteilt, die in zwei gleiche Gefäße gegeben wurden. Der eine Teil wurde mit dem aus dem verdorbenen Senf isolierten Proteus infiziert und der andere nicht, beide Proben wurden unter gleichen Temperatur-, Feuchtigkeits-Verhältnissen u. s. w. gehalten.

Bei beiden Proben wurde bestimmt der Wassergehalt, der Gesamt-Ätherextrakt, der Gesamtsäuregehalt des extrahierten Fettes, der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren und der Glykosegehalt.

Die Untersuchung ergab folgende Werte:

	Nicht infizierter Senf	Infizierter Senf
Ätherextrakt	4,915 %	4,425 %
Gesamt-Acidität des Fettes = SO_3	0,90 „	1,68 „
Flüchtige Acidität des Fettes (Reichert-Meißl'sche Zahl)	5,30 „	6,66 „
Glykose	2,29 „	2,34 „

Aus dem Vergleiche dieser Zahlen kann man schließen, daß die durch den Proteus bedingte Veränderung in hohem Maße die Fettsubstanz betrifft; es nimmt sowohl die Gesamtacidität des Senfes wie die durch die flüchtigen Fettsäuren bedingte Acidität zu.

Bei dem Senf, der die beschriebenen Vergiftungserscheinungen verursacht hatte, konnte also durch die Infektion mit Proteus die Bildung geringer Mengen von Ptomainen und eine Veränderung der fetten Bestandteile des Senfes nachgewiesen werden. Hierdurch wurden, wenigstens teilweise, die Veränderungen des Geschmackes und des Geruches und höchstwahrscheinlich auch die geringen toxischen Eigenschaften des verdorbenen Präparates erzeugt.

Die Folgerungen in hygienischer Hinsicht, welche aus den beschriebenen Beobachtungen hervorgehen, kann man wie folgt zusammenfassen:

Die „Moutarde diaphane" kann spontane Veränderungen aufweisen, welche nicht frei von Nachteilen sind und jedenfalls den Geschmack des Präparates tief ändern. Deshalb ist auch für dieses Präparat eine gewisse hygienische Überwachung angezeigt, da man sich nicht auf die vermutete keimtötende und desinfizierende Wirkung des Präparates verlassen kann. Das beste Mittel, um die Veränderungen zu verhindern, besteht in dem Zusatz von Essigsäure, da dieser die Entwickelung des Proteus verhindert.

Referate.

Fleisch, Fleischwaren und diätetische Nährmittel.

P. Carles: Das Fluor in den Molluskenschalen. (Journ. Pharm. Chim. 1907, [6], **25**, 500—502; auch Compt. rend. 1907, **144**, 437—438.) — Verf. hat in Austernschalen 0,012 %, in Miesmuschelschalen 0,012 %, in fossilen Austernschalen 0,015 % Fluor gefunden. Zur Bestimmung des Fluors rät Verf., die zerstossenen Schalen mit verdünnter, Bariumchlorid enthaltender Essigsäure oder Salzsäure zu behandeln und das Fluor in schwach ammoniakalischer Lösung zu fällen, da Salzsäure leicht Fluorwasserstoffsäure entwickelt und die Fluorerdalkalien in Essigsäure löslich sind. *G. Sonntag.*

M. Kozyn: Der Gehalt von Fischkonserven an Konservierungsmitteln. (12. Jahresbericht des Moskauer städtischen Sanitätslaboratoriums; Westnik obschtsch. gigenyi 1906, **42**, 1439—1440.) — Verf. untersuchte 25 Büchsen Fischkonserven, ausländischer und russischer Fabrikation; darunter 18 Proben Revaler Killos (Strömling) und 4 Proben Anchovis. Außerdem wurden einige in Fässern eingesalzene Königs- und Schottländische Heringe untersucht. — 2 Killo-Proben hatten einen muffigen Geruch, unangenehmen Geschmack und reagierten schwach alkalisch, obwohl die Büchsen keine, auf in ihrem Inneren vor sich gehende Zersetzungsvorgänge hinweisende Ausbauchungen hatten. Die übrigen Killo-Proben hatten saure oder schwach saure Reaktion. Von den Killo- und Anchovis-Proben enthielten 2 Salicylsäure und 13 Borsäure; Formaldehyd wurde in keiner gefunden. Von den 5 untersuchten Heringen enthielt keiner Konservierungsmittel. Von denjenigen Fabriken, in deren Konserven bei der ersten Untersuchung keine Konservierungsmittel gefunden wurden, wurden weitere Proben gleichfalls mit negativem Ergebnis auf Konservierungsmittel untersucht. Daher meint Verf., daß man bei der Beurteilung von Konserven sich nicht nach der Zahl der untersuchten Konservenproben, sondern nach der Zahl der Fabriken richten sollte, in deren Produkten Konservierungsmittel gefunden worden sind. Von den 18 Fabriken, welche auf den Moskauer Markt Fischkonserven in Büchsen liefern, fügt eine Salicylsäure und 12 (!) Borsäure zu den Konserven. *A. Rammul.*

Armin Röhrig: Einfluß der Wässerung auf borsäurehaltige Konserven. (Bericht der Chemischen Untersuchungsanstalt Leipzig 1907, 13.) — Mit

Borsäure konservierte Krebsschwänze sollten laut Aufdruck auf den Büchsen vor dem Gebrauch mit Milch oder Wasser gewässert werden. Zur Gewinnung eines Urteils über den Einfluß einer solchen Wässerung auf den Borsäuregehalt wurden die Konserven gewässert. Von dem ursprünglichen Gehalte von 0,47 % Borsäure verblieben dabei in der Konserve 0,29 % bei einstündigem Wässern ohne Wasserwechsel und 0,063 % bei 12-stündigem Wässern mit Wasserwechsel. *C. Mai.*

H. Kreis: Salpeterbestimmung in Wurstgehäck und Schinken. (Bericht des Kantonalen chemischen Laboratoriums Basel-Stadt 1907, 20—21.) — Bei Wurstgehäck wurde Salpetergehalt von 0,55 bis 1,37 g, bei westfälischem Schinken solche von 0,02 bis 0,91 und bei einheimischem gekochtem Schinken von 0 bis 3,02 g im kg gefunden. Die vergleichenden Bestimmungen nach dem Verfahren von Stüber (Z. 1903, **10**, 330) und Paal und Mehrtens (Z. 1906, **12**, 410) hatten sehr gut übereinstimmende Ergebnisse und können auch bezüglich der Ausführung beide Verfahren als gleich gut empfohlen werden. *C. Mai.*

H. Kreis: Wassergehalt der Wurst. (Bericht des Kantonalen chemischen Laboratoriums Basel-Stadt 1907, 21—22.) — Bisher sind die Würste hinsichtlich des Wassergehaltes ohne Rücksicht auf den Fettgehalt beurteilt worden und man hat dabei übersehen, daß von zwei Würsten, die bei gleichem Wassergehalt verschiedenen Fettgehalt aufweisen, diejenige mit dem größeren Fettgehalt doch einen größeren Wasserzusatz erhalten haben, also minderwertiger sein kann, weil das so gut wie wasserfreie Fett den Prozentgehalt an Wasser herabdrückt. Es erscheint deshalb richtiger, nicht den Wassergehalt, sondern den Gehalt an wasser- und fettfreiem Fleisch zur Grundlage der Beurteilung zu machen. Zur Untersuchung sind dann mindestens 50 g Wurst zu verwenden. — Bei 21 Wurstproben betrug der Gehalt an Wasser 46—69, an Fett 12—24,9, an wasser- und fettfreiem Fleisch 17,8—30,4 %. *C. Mai.*

Armin Röhrig: Wassergehalt der Wurst. (Bericht der Chemischen Untersuchungsanstalt Leipzig 1907, 13.) — Der Wassergehalt geräucherter Polnischer Wurst betrug 13,7—16,14 %, der der Leberwurst 21,09—31,7 %, der von gekochten Wiener Würstchen 52—71,5 %. Es zeigte sich, daß die mehlhaltigen Würste nicht immer die wasserreichsten waren. *C. Mai.*

A. Behre: Nachweis von Eiweißzusatz zur Wurst. (Bericht des Chemischen Untersuchungsamtes Chemnitz 1907, 14.) — Es wurde beobachtet, daß Eiweißpräparate pflanzlichen Ursprungs unten dem Mikroskp charakteristische Formen zeigen, die sich unter Umständen in der Wurstmasse nachweisen lassen, wenn man diese mit viel Wasser verreibt und durch ein engmaschiges Sieb treibt. Es gelingt dann, in dem Bodensatze der Flüssigkeit bestimmte Formen als pflanzliches Eiweiß mikroskopisch zu identifizieren. — Unmöglich ist es dagegen, zugesetztes tierisches Eiweiß auf diese Weise zu finden, da dieses von dem natürlichen Eiweiß der Würste auch mikroskopisch nicht zu unterscheiden ist. *C. Mai.*

A. Schmid: Nachweis von Pflanzeneiweiß in Wurst. (Jahresbericht des Thurgauischen kantonalen Laboratoriums 1907, 7.) — Es wurden Versuche angestellt, ob ein Zusatz eines Pflanzeneiweißpräparates (Aleuronat), das Metzgern als Wurstbindemittel angeboten worden war, in der Wurst nachweisbar sei. Die durch Auskochen der Wurstmasse mit Wasser erhaltenen Auszüge wurden mit verschiedenen Eiweißfällungsmitteln behandelt, wobei sich ergab, daß Auszüge von Wurstmasse, die mit 1 % dieses Eiweißes versetzt waren, bei Zusatz von Formol oder konzentrierter Essigsäure starke Trübungen oder Fällungen gaben, die bei Auszügen ohne jenen Zusatz nicht eintraten. Bei Handelswaren konnten auf diese Weise in keiner Probe gleiche oder ähnliche Trübungen beobachtet werden. *C. Mai.*

G. Kappeller und **W. Theopold:** Nußwurst. (Bericht des Nahrungsmittel-Untersuchungsamtes Magdeburg 1907, 22.) — Die Untersuchung eines als Nußwurst bezeichneten Erzeugnisses ergab: Wasser 11,9, Fett 28,9, Eiweiß 18,0, Zucker 15,9 %; Phosphorsäure reichlich vorhanden. Das Fett besaß eine Jodzahl von 84,2 und eine Brechung von 55,1. *C. Mai.*

H. Matthes: Über Dr. Amtenbrinks Kreat, ein Fleischkonservierungssalz. (Apoth.-Ztg. 1906, **21**, 975). — Das vom Verf. untersuchte Fleischkonservierungsmittel Kreat bestand aus phosphorsaurem Natrium, benzoesaurem Natrium, Kochsalz und Salpeter. Der Preis des Mittels beträgt 2,50 M. für 5 kg. Aus der dem Konservierungssalz beigegebenen Gebrauchsanweisung geht hervor, daß der Zweck des Salzes lediglich der sein soll, dem Fleische den Schein einer besseren Beschaffenheit zu verleihen. Die Verwendung des Salzes verstößt somit gegen § 10 des Nahrungsmittelgesetzes vom 14. Mai 1879. Nach der Anweisung sollen je nach der Witterung 4 bis 10 g Kreat auf 1 kg Fleisch zugegeben werden. Bei Verwendung zu frischer Wurst, also zu allen Sorten Fleischwurst sollen auf 1 kg Fleisch 10 g Kreat verwendet werden. Zur Konservierung von ganzen Fleischstücken sind die Außenflächen leicht mit Kreat einzureiben. *Max Müller.*

F. Schaffer: Conservalin. (Bericht des Kantons-Chemikers Bern 1907, 7.) — Ein so bezeichnetes Fleischkonservierungsmittel enthielt 9,52 % Saccharose, 90 % Kalisalpeter, Spuren von Kochsalz und Feuchtigkeit und 0,35 % Perchlorat. *C. Mai.*

Armin Röhrig: Fleischextrakt. (Bericht der Chemischen Untersuchungsanstalt Leipzig 1907, 11.) — Die Untersuchung von 5 Proben Fleischextrakt hatte folgendes Ergebnis:

Bezeichnung	Stickstoff %	Asche %	Chlornatrium %	Phosphorsäure gesamt %	Phosphorsäure organisch %
Liebig-Extrakt I	8,72	20,66	2,62	2,91	0,20
" " II	8.49	19,18	2,75	—	—
Flagge- "	8,40	19,73	3,45	2,39	0,18
Armour- "	7,48	25,47	11,10	1,75	0,11
Pastoril- "	8,20	22,92	8,67	2,14	0,21

C. Mai.

Adolf Wiebold: Über Hefen-Extrakte. (Arch. Pharm. 1907, **245**, 291 bis 311.) — Verf. weist darauf hin, daß es Verschwendung ist, wenn jährlich 170 Millionen Kilogramm Brauerei-Hefe, welche zu 60—70 % aus vorzüglichen Eiweiß-Nährstoffen besteht, und damit Millionen an Kapital einfach weggeworfen werden. Die Verfahren zur Herstellung der Hefenextrakte kann man in 4 Gruppen einteilen, nämlich 1. einfache Extraktion ohne Zuhilfenahme von Hefe- oder anderen Enzymen, 2. Benutzung der proteolytischen Enzyme der Hefe oder fremder Enzyme zur Aufschließung des Hefenplasmas, 3. Verwendung chemischer Agenzien, wie Säuren, Basen, Salze oder indifferenter, die Plasmolyse befördernder Stoffe, wie Zucker, Gummi, Äther etc, 4. Kombinationen der Gruppen 1—3. Durch eigene Versuche hat Verf. die einzelnen Verfahren geprüft und dabei sowohl auf die äußeren Eigenschaften (Geruch und Geschmack) der Produkte, wie auch auf die Ausbeute an Nährstoffen und den Grad des Abbaues der Eiweißstoffe der Hefe Rücksicht genommen. Bezüg-

lich der Wirkung von Enzymen wurde gefunden, daß zwar zugesetztes Pepsin ebenfalls lösend wirkt, jedoch infolge der schweren Durchdringlichkeit der Hefenzellmembran bei weitem nicht so energisch wie die proteolytischen Enzyme der Hefe selbst. Wenn das Hefeprotein durch künstlich zugesetzte Enzyme abgebaut werden soll, so ist eine vorherige Sprengung der Zellmembran (durch Zerreiben mit Sand, Kieselgur etc., oder durch plötzliches Erwärmen der gefrorenen Zellen) notwendig. Die Wirkung erhöhten Druckes und erhöhter Temperatur ist bei kurzer Dauer vorteilhaft sowohl bezüglich der Ausbeute wie des Geruches und Geschmackes des Präparates. Bei längerer Dauer von hoher Temperatur und hohem Druck findet jedoch infolge zu weitgehender Spaltung zu Ammoniak ein Stickstoffverlust statt. Von chemischen Zusätzen wirkt Kochsalz am besten sowohl der Ausbeute wie auch den äußeren Eigenschaften des Produktes nach. Die Verflüssigungsversuche führte Verf. durch Digerieren bei 40° unter allmählicher Steigerung auf 60° aus. Es ergab sich, daß die Selbstverdauung der Hefe allen anderen Verfahren zur Hefenextraktgewinnung überlegen ist und daß alle Zusätze zur Hefe entweder die Extraktausbeute und das Mengenverhältnis der einzelnen Stickstoffverbindungen durch zu weitgehende Spaltung verschlechtern, oder den Geruch und Geschmack des Produktes ungünstig beeinflussen. *A. Scholl.*

A. Beythien, H. Hempel und **R. Hennicke:** Panopepton. (Pharm. Zentralhalle 1908, **49**, 266.) — Die Untersuchung der zu 2,75 M. für 180 ccm verkauften Flüssigkeit ergab: Spezifisches Gewicht 1,0638, Polarisation nach der Inversion + 4,19°, starke Dextrinfällung; in 100 ccm waren enthalten: Alkohol 16,03, Extrakt 22,83, Stickstoffsubstanz 7,0, Asche 1,13 g. Es liegt jedenfalls ein mit Albumosen und Dextrin vermischter Süßwein vor. *C. Mai.*

A. Beythien, H. Hempel und **R. Hennicke:** Bouillon-Tabletten „Kraftka". (Pharm. Zentralhalle 1908, **49**, 266.) — Die Untersuchung der zu je 6 in einer Glasröhre befindlichen Tabletten ergab: Wasser 3,69, Asche 77,93, Stickstoffsubstanz 11,2, Fett 7,18 %; Jodzahl des letzteren 37,47. Das Präparat ist als eine mit viel Kochsalz eingedickte Fleischbrühe anzusehen. *C. Mai.*

A. Beythien, H. Hempel und **R. Hennicke:** Eisenpräparate. (Pharm. Zentralhalle 1908, **49**, 265—266.) — Die Untersuchung einiger neuerdings mit großer Reklame vertriebenen Nahrungsmittel von angeblich erhöhtem Eisengehalt hatte folgendes Ergebnis:

	Wasser	Stickstoffsubstanz	Asche	Eisen
Eisenbrot Feronia	34,9	9,81	1,83	0,019
Eisenzwieback Feronia	8,06	—	0,91	0,016
J. Hensel's Hämatin-Kaffee	7,31	—	7,12	0,012
J. Hensel's Hämatin-Kakao	3,82	19,21	9,99	0,019

C. Mai.

Patente.

Wilhelm Schmücker in Berlin: Verfahren und Vorrichtung zum Räuchern von Lebensmitteln auf nassem Wege. D.R.P. 186241 vom April 1906. (Patentbl. 1907, 28, 2096.) — Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Räuchern von Lebensmitteln (z. B. Fleisch, Wurst, Fischen) unter Verwendung von flüssigen Konservierungsstoffen, wie sie bei dem als Schnellräucherei bekannten Verfahren angewendet werden (z. B. Holzessig mit Beimengungen von Teer, Kreosot u. dergl.). Bei der üblichen Schnellräucherei werden die Lebensmittel erst an der Luft vorgetrocknet, dann mehrmals mit den flüssigen Konservierungsstoffen bestrichen und diese angetrocknet. Bei dem vorliegenden Verfahren dagegen werden die Lebensmittel bei der in der gewöhnlichen Räucherei angewendeten Temperatur getrocknet und dann mit feinverteilten flüssigen Konservierungsstoffen in Berührung gebracht. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß es sich der in ihren Ergebnissen bewährten gewöhnlichen Räucherei sehr nähert. Die Lebensmittel brauchen während der Ausführung des Verfahrens nicht von ihrem Platze bewegt zu werden, die Bestreuung mit Konservierungsstoffen wird gleichmäßig und es können ohne Schwierigkeit solche Flüssigkeiten verwendet

werden, die sich nicht miteinander mischen lassen, was bei dem üblichen Verfahren des Bestreichens nicht möglich ist. Zum Vortrocknen wird dabei in bekannter Weise Luft von der bei der gewöhnlichen Räucherei während des Garmachens angewendeten Rauchtemperatur verwendet, die, wie üblich, gereinigt und teilweise von Wasserdampf befreit ist. Das hat den Vorteil, daß offenes Feuer in der Räucherkammer vermieden wird und daß auch — gegenüber der Anwendung von Heizkörpern in der Räucherkammer — die wirksamen Bestandteile des Rauches sich nicht an den Heizkörpern, statt an den Lebensmitteln niederschlagen können.

Ludwig Kurz in Hagenau i. E.: Verfahren zur Herstellung von schnittfesten Fleischkonserven. D.R.P. 188467 vom 20. Dezember 1905. (Patentbl. 1907, 28, 2556.) — Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß in bekannter Weise trocken gepökeltes, wertvolles, sehnenfreies Fleisch in zerkleinertem Zustande mit in ebenfalls bekannter Weise naß gepökeltem, dann gekochtem und schließlich zerkleinertem sehnigem Fleisch vermengt und die Masse hierauf wie üblich in Büchsen eingefüllt und gekocht wird. Das sehnige Fleisch wird hierbei nach dem Pökeln und Kochen in seine Fleisch- und eigentlichen Sehnenbestandteile zerlegt, worauf letztere zerkleinert und mit der beim Kochen erhaltenen Brühe zu einem Brei vermengt werden, der bei der Vereinigung sämtlicher Bestandteile zu einer einheitlichen Konserve als Bindemittel dient.

Hermann Wolff und **Franz Schaefer** in Cöln: Verfahren zur Herstellung eines Binde- und Konservierungsmittels für Wurst- und Fleischwaren. D.R.P. 187888 vom 24. Juli 1906. (Patentbl. 1907, 28, 2500.) — Die Herstellung des neuen Mittels, das aus zwei Dritteln Gehirn bezw. Rückenmark und einem Drittel gesetzlich erlaubter Konservesalze (z. B. einem Gemisch aus Chlornatrium, Salpeter, Zucker, Weinstein und phosphorsaurem Natrium) besteht und dessen Bindekraft auf den Gehalt des Gehirns bezw. Rückenmarks an Lecithin zurückzuführen ist, geschieht auf folgende Weise: Frisch gewonnenes Gehirn wird nach sorgfältiger Reinigung zunächst in einer Fleischmühle zerkleinert, worauf ihm ein Drittel des oben genannten gesetzlich erlaubten Konservesalzes zugesetzt und das Ganze innig vermischt wird. Hierauf wird die Masse in Blechgefäße gebracht und in diesen durch auf etwa 100° C erhitzte Luft getrocknet. Ist die Trocknung beendet, so wird die Masse pulverisiert, worauf sie gebrauchsfertig ist. Das so erhaltene Binde- und Konservierungsmittel hält sich in Blechbüchsen verpackt sehr lange und kann hierin zum Versand gebracht werden. Bei der Herstellung von Wurst- und Fleischwaren werden etwa 10 g Bindemittel auf 1 Kilo Wurst- bezw. Fleischmasse verwendet.

Dr. Max Siegfried in Leipzig: Verfahren zur Reinigung von Gelatine. D.R.P. 185862 vom 2. Dezember 1905. (Patentbl. 1907, 28, 2129.) — Die meisten Gelatinen sind in gequollenem oder gelöstem Zustand trübe oder wenigstens opalisierend. Es lassen sich nun klare Gelatinen dadurch gewinnen, daß man die wässerigen Lösungen der trüben Gelatinen mit Ätzalkalien oder Ammoniak oder wasserlöslichen organischen Basen, wie Äthylamin oder den Carbonaten der Alkalien oder des Ammoniaks oder überhaupt den Alkali- oder Ammoniaksalzen schwacher Säuren, z. B. der Phosphorsäure versetzt. — Beim Stehen in der Wärme setzt sich allmählich ein flockiger Niederschlag ab, während die Lösungen klar werden. Durch Dekantieren oder Filtrieren werden die Lösungen von den Niederschlägen getrennt und die beim Abkühlen erstarrten Gallerten werden sodann mit Wasser oder stark verdünnten Säuren und dann mit Wasser gewaschen. *A. Oelker.*

Eier.

W. Worms: Albumine des Eiweißes der Truteneier. (Journ. russk. phys.-chim. obschtsch. 1906, 38, 597—607.) — Schon 1903 fand Verf., daß im Eiweiß der Truteneier unter anderen auch ein krystallisierbares Albumin vorhanden ist. Verf. konnte dieses Albumin damals nicht näher untersuchen, weil es beim Dialysieren gegen Wasser in den amorphen Zustand überging und die Fähigkeit zu krystallisieren verlor. Bei der nochmaligen Untersuchung des Eiweißes der Truteneier ging Verf. folgendermaßen vor: Das zerschnittene, mit 4%-iger Schwefelsäure neutralisierte Eiweiß wurde durch Marly filtriert und mit dem halben Volumen gesättigter Ammoniumsulfat-Lösung versetzt, wobei kein Niederschlag enstand. Das Gemisch wurde durch Papierfilter filtriert, was infolge des Verdünnens durch Ammoniumsulfat-Lösung beim öfteren Wechseln der Filter verhältnismäßig leicht vor sich ging. Durch weiteres Hinzufügen von gesättigter Ammoniumsulfat-Lösung bis zur halben Sättigung der Eiweißlösung wurden die Globuline gefällt und auf Filtern gesammelt und wiederholt mit halbgesättigter Ammoniumsulfat-Lösung bearbeitet. Zu dem die Albumine enthaltenden Filtrate wurde noch gesättigte Ammoniumsulfat-Lösung bis zur Entstehung einer

Trübung hinzugefügt und darauf wurde die Lösung zwecks Eindickung bei Zimmertemperatur belassen. Die ausfallende erste Albuminfraktion wurde mit halbgesättigter Ammoniumsulfat-Lösung verrührt, wobei ein Teil derselben in Lösung ging. Der unlösliche Teil bildete nach 2 Tagen auf dem Boden des Gefäßes eine gleichmäßige, dicke, klebrige, rötliche Masse, von welcher die darüber befindliche Flüssigkeit leicht abgegossen werden konnte. Der unlösliche Teil wurde wiederum sorgfältig mit halbgesättigter Ammoniumsulfat-Lösung verrührt. Der am nächsten Tage ausgefallene, dem ersten ähnliche Niederschlag wurde mit der darüber stehenden Flüssigkeit im Verlaufe mehrerer Tage ordentlich verrührt und erst dann abfiltriert, als der Niederschlag aus kleinkörnigen Kügelchen bestand. Darauf wurde das krystallinische Albumin wiederholt mit halbgesättigter Ammoniumsulfat-Lösung ausgezogen und mehrfach in schwacher Lösung desselben Salzes gelöst und durch gesättigte Lösungen gefällt, bis die Konstante „A" (nach Kanonnikow das Verhältnis des Ablenkungswinkels des polarisierten Lichtes durch Eiweißlösungen zur Differenz zwischen den Minima der Brechungswinkel der Lösung und des Lösungsmittel) der Fällungen fast gleich blieb und zwar 5,36. Das erhaltene krystallinische Albumin war fast farblos, in Wasser leicht löslich, in halbgesättigter Ammoniumsulfat-Lösung fast unlöslich. Die wässerige Lösung des Albumins war schwach sauer gegen Lackmus, gerann vollständig beim Erwärmen und durch 95 %-igen Alkohol, gab alle Fällungs- und Farbenreaktionen des Eiweißes, einschließlich der Schwefelabspaltung und der Reaktion von Molisch; drehte die Polarisationsebene links, $[\alpha]_D^{20^0} = -34,90^0$. Die Elementarzusammensetzung des Albumins war folgende: Kohlenstoff 52,97 %, Wasserstoff 7,39 %, Stickstoff 15,37 %, Schwefel 1,60 % und Sauerstoff 22,67 %. Das krystallinische Albumin des Eiweißes der Truteneier ist ein Isomeres des Albumins des Eiweißes der Hühnereier, von dem es sich nur durch den Drehungswinkel (Drehungswinkel des Albumins des Eiweißes der Hühnereier ist $[\alpha]_D^{20^0} = 30,0^0$) und dadurch, daß es unter der Einwirkung von Wasser die Krystallisationsfähigkeit verliert, während das lelztere Albumin diese Fähigkeit behält, unterscheidet. *A. Rammul.*

G. Benz: Konserviertes Eigelb. (23. Bericht des Untersuchungsamtes Heilbronn 1907, 14—15.) — Unter der Bezeichnung Spriteigelb oder Methyleigelb kommt Eigelb im Handel vor, das mit Äthyl- oder Methylalkohol konserviert ist. Gegen die Verwendung des letzteren sprechen hygienische Bedenken. Zudem ist dabei z. B. bei der Herstellung von Eierkognak u. s. w. zu berücksichtigen, daß ein Methylalkohol enthaltender Eierkognak Gefahr läuft, als ein aus denaturiertem Alkohol hergestelltes Präparat angesehen zu werden. *C. Mai.*

Armin Röhrig: Eikonserven. (Bericht der Chemischen Untersuchungsanstalt Leipzig 1907, 14—15.) — Eigelb, garantiert rein aus Hühnerei ohne Konservierungsmittel, enthielt Wasser 5,0, Asche 3,36, Protein 33,43, Phosphorsäure 2,06, Fett 49,28 %. — Ovolin, Eipulver zum Schneeschlagen, Ersatz für Eiweiß, enthielt Wasser 12,2, Asche 7,4, Protein 67,67, Phosphorsäure 0,33, Fett 0,66 %. — Lacto-Ei-Pulver, enthielt Wasser 9,84, Asche 12,12, Protein 64,0, Phosphorsäure 2,56, Fett 6 %; es war künstlich gefärbt. — Das erste Präparat stellt demnach reines, getrocknetes Eigelb dar und beweist, daß derartige Erzeugnisse auch ohne Konservierungsmittel herstellbar sind. *C. Mai.*

E. Solberg: Dorschrogen. (Bericht der Norwegischen Landwirtschaftlichen Kontrollstation Trondheim für 1906. Kristiania 1907.) — Eine Probe Dorschrogen hatte folgende prozentuale Zusammensetzung:

Wasser	Stickstoff-Substanz	Verdauliches Protein	Amid-Substanz	Fett	Asche
66,03	29,92	20,58	4,67	2,26	2,16 %

J. Sebelien.

Gebrauchsgegenstände.

Mineralöle.

P. de Wilde: Über den Ursprung des Petroleums und seiner Abkömmlinge. (Monit. scientif. 1907, [4] **21**, 301—307.) — Der Verf. bespricht zunächst in kritischer Weise die verschiedenen bisher aufgestellten Theorien über die Entstehung des Petroleums. Er gelangt dabei zu dem Schlusse, daß die einen pflanzlichen oder tierischen Unsprung des Petroleums annehmenden Theorien wissenschaftlich nicht begründet sind, und daß man sich daher zu der mineralischen Entstehung bekennen muß. Die an die Laplace'sche Theorie anknüpfende Annahme der kosmischen Entstehung des Petroleums erscheint dem Verf. nicht so besonders phantastisch, zumal wenn man beobachtet, daß unter gewissen günstigen Temperatur- und Druckverhältnissen aus Kohlenstoff und Wasserstoff Kohlenwasserstoffe gebildet werden, von denen man noch jetzt geringe Mengen in den festen vulkanischen Produkten antrifft, und die man auch im Laboratorium darstellen kann. Allerdings haben wir keine Vorstellung von dem, was im Innern der Erde vor sich geht, wie wir auch nichts über die physikalischen und chemischen Eigenschaften und die Zusammensetzung des dort gebildeten Protopetroleums wissen. Fouqué hat beim Ausbruch auf der Insel Santorin einwandfrei die Gegenwart von gasförmigen Kohlenwasserstoffen in großen Mengen nachgewiesen; Silvestri und Brun haben in den Laven des Ätna reines Petroleum beobachtet; dies sind jedenfalls Beweise für die Bildung des letzteren auf mineralischem Wege. Die Anwesenheit optisch aktiver Kohlenwasserstoffe in Petroleum ist nicht, wie Walden glaubt, ein Beweis für den pflanzlichen Ursprung des letzteren, da wir kein Mittel besitzen zu prüfen, ob das Protopetroleum optisch aktiv oder nicht aktiv ist. Das in den vulkanischen Produkten, Aschen, Laven etc. gefundene Petroleum, welches auf etwa 1100° erhitzt gewesen ist, ist wahrscheinlich optisch inaktiv. *C. A. Neufeld.*

C. Neuberg: Die Entstehung des Erdöls. (Biochem. Zeitschrift 1908, 7, 199—212.) — Verf. versuchte unter den von Engler angegebenen Bedingungen aus einem Gemisch einer gewöhnlichen Fettsäure (Ölsäure) und einer kleinen Menge drehender Säuren (d-Valeriansäure, d-Capronsäure, Ricinusölsäure) optisch-aktives Petroleum herzustellen. Die Gemische wurden der Druckdestillation ausgesetzt, ferner wurden die Kalksalze dieser Säuren einer schnellen trockenen Destillation unterworfen. Es gelang in der Tat, ein optisch-aktives Kohlenwasserstoffgemisch mit allen wesentlichen Eigenschaften des natürlichen Erdöls zu gewinnen. *Max Müller.*

K. W. Charitschkow: Über die künstliche Naphta. (Journ. russk. phys.-chim. obschtsch. 1906, **38**, 878—880.) — Verf. stellte nach dem Verfahren von Sabatier und Sanderen — durch Kontaktreaktion mit metallischem Nickel — aus Acetylen und Wasserstoff künstliche Naphta her. Das erhaltene Produkt stellte eine bewegliche Flüssigkeit mit einem scharfen, an die Zerfallprodukte der Naphta erinnernden Geruche dar, mit denen es auch im übrigen eine vollständige Analogie aufwies. Die Elementaranalyse führte zu folgenden Ergebnissen: Kohlenstoff 83,27 %, Wasserstoff 9,96 % und Sauerstoff (aus der Differenz) 6,77 %. Die Anwesenheit von Sauerstoff ist wohl durch die spätere Oxydation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu erklären. Die Neigung zur Oxydation ist bei der künstlichen Naphta eine große. Bei 26° hatte die künstliche Naphta ein spez. Gew. von 0,929. Durch fraktionierte Destillation konnte die Naphta in 3 Fraktionen zerlegt werden, die folgende Eigenschaften aufwiesen:

	Menge	Spezif. Gewicht bei 25°	Hübl'sche Jodzahl	Säure-koeffizient
I. Fraktion (bis 150°)	5,50 %	0,825	237	14,05
II. Fraktion (150°—200°)	14,50 „	0,835	189	2,81
III. Fraktion (200°—270°)	29,25 „	0,865	124	6,10
Rückstand	50,75 „	1,009 (bei 23°)	—	—

Die I. und II. Fraktion erwiesen sich nach dem Entfärben durch Schwefelsäure und Auflösen in Äther als optisch inaktiv, welche Tatsache aber noch nicht von der Richtigkeit der animalistischen Hypothese über die Naphtaentstehung, sondern bloß von der Unvollkommenheit der existierenden synthetischen Verfahren zeugt und beweist, daß unter dem Einflusse des Katalysators gleichzeitig mit den Reaktionen der Synthese und Polymerisation auch eine Zerlegung vor sich geht. Alle Fraktionen der künstlichen Naphta entfärben bei alkalischer Reaktion Kaliumpermanganat, absorbieren Brom und weisen alle Merkmale auf, die von einem großen Gehalte an ungesättigten Kohlenwasserstoffen zeugen. *A. Rammul.*

K. W. Charitschkow: Anzeichen einer Polymerisation in den Produkten der Kontaktreaktion nach Sabatier und Sanderen (künstlicher Naphta). (Journ. russk. phys.-chim. obschtsch. 1906, **38**, 880—881.) — Aus der vorstehenden Arbeit des Verf.'s über die künstliche Naphta ist zu ersehen, daß mit dem Steigen der Siedetemperatur der Fraktionen der künstlichen Naphta die Säurekoeffizienten abnehmen. Auf Grund dieser Tatsache vermutete Verf., daß die höchsten Fraktionen hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen bestehen und nur sehr wenig durch den Luftsauerstoff oxydierte Verbindungen enthalten, was auch durch die Ergebnisse der Elementaranalyse des bei der Destillation bis 270° gebliebenen Rückstandes bestätigt wurde. Der Rückstand, welcher den schweren Rückständen natürlicher Naphta und den Naphtateeren sehr ähnlich war, enthielt, auf aschefreie Substanz berechnet, 88,86 % Kohlenstoff, 9,29 % Wasserstoff und 1,85 % Sauerstoff (Differenz). Die Elementarzusammensetzung der Rückstände natürlicher Naphta ist im Mittel folgende: Kohlenstoff 87—88 %, Wasserstoff 12—13 %, Sauerstoff 1—2 %. Die Zerlegbarkeit der künstlichen Naphta in Fraktionen und die Gegenwart von komplizierten Kohlenwasserstoffen, die ihrer Zusammensetzung nach den Kohlenwasserstoffen der Naphtarückstände nahe kommen, zeigen, daß bei der Kontaktreaktion viele verschiedenartige Reaktionen der Verdichtung und Polymerisation vor sich gehen. Es ist Grund vorhanden, anzunehmen, daß diesen Reaktionen die komplizierte Zusammensetzung und die Verschiedenartigkeit der Bestandteile der natürlichen Naphta zuzuschreiben ist. *A. Rammul.*

K. W. Charitschkow: Über die Analyse des Wassers aus den Bohrlöchern des Grosnyer Naptabassins. (Journ. russ. phys.-chim. obschtsch. 1906, **38**, 881—883.) — Da die Bestimmung des Salzgehalts des die Naphta begleitenden Wassers wichtige Anhaltspunkte geben kann für die Lösung der Frage über die Naphtabildung, so hat Verf. mit seinen Mitarbeitern M. Krischkewitsch und M. Chrenow 6 Wasserproben untersucht, die im Grosnyer Naphtabassin aus Bohrlöchern von einer Tiefe von 146—709 m entnommen worden waren. Die in Wasser unlöslichen Naphtensäuren wurden nach dem Ansäuren durch Naphtaäther extrahiert und nach Verdampfen des Lösungsmittels gewogen. Die untersuchten Wasserproben enthalten als charakteristische Bestandteile Ammoniak, Methylamin und andere Amine. Von den Bakuer Wasserproben unterscheiden sich die Grosnyer durch die geringe Konzentration und die Ähnlichkeit mit dem alkalisch-muriatischen Wasser der Mineralquellen. Die untersuchten Grosnyer Wasserproben gehören nach der Klassifikation von Süß zu den juvenilen. Eine Wasserprobe, die aus einem nicht Naphta

gebendem artesichen Bohrloche von 406 m Tiefe stammte, hatte eine Temperatur von 60°. Die Reaktion aller 6 Proben war alkalisch. Die Zusammensetzung der untersuchten Wasserproben war folgende (g in 1 l):

Spezif. Gewicht bei 21° . .	1,0035—1,0082	Calciumcarbonat	0—0,1786
Abdampfrückstand bei 130° .	1,783—5,708	Calciumsulfat	0—0,0257
Chlornatrium	0,2510—1,8771	Magnesiumcarbonat	0—Spuren
Natriumcarbonat	0,7946—3,5107	Magnesiumsulfat	0—0,0576
Natriumsulfid	0—0,1176	Ferrocarbonat	0—0,0051
Natriumsulfat	0—1,2073	Tonerde + Eisenoxyd . .	0—0,0160
Kaliumsulfid	0—0,0010	Kieselsäure	0—0,2620
Kaliumsulfit	0—0,0025	Ammoniak und Amine . . .	0,0027—0,0576
Kaliumcarbonat	0—0,1250	Organische Stoffe (auf O berechnet)	0—0,3300
Kaliumchlorid	0—0,0025	Unlösliche organische (Naphten-)Säuren	0—0,3000

A. Rammul.

K. W. Charitschkow: Ein Versuch ohne chemische Reinigung aus Naphta gutes Benzin und Petroleum zu gewinnen. (Westnik. schirow. prom.; Farmazeft 1906, **27**, 774—776.) — Verf. prüfte das von Chr. Deichler vorgeschlagene und patentierte Verfahren, aus Naphta ohne chemiche Reinigung durch Destillation gutes Benzin und Petroleum zu erhalten, nach. Genau der Vorschrift gemäß ließ Verf. die Naphta mit 1% metallischem Natrium stehen und erhitzte sie dann mit aufgesetztem Rückflußkühler eine Stunde lang. Beim Destillieren wurden darauf 2 Fraktionen abgesondert 1. bis 150° (einfaches Benzin) und 2. von 150—270° (Petroleum). Das nach Deichler erhaltene Benzin hatte einen stärkeren, an Zerfallprodukte erinnernden Geruch, als das bei der gewöhnlichen Destillation erhaltene Benzin. Die nach Deichler erhaltene Petroleumfraktion dagegen hatte eine ebensolche gelbbraune Farbe und denselben Geruch, wie die gewöhnliche Petroleumfraktion. Das war auch vorauszusetzen, da die dunkle Farbe und der unangenehme Geruch nicht so sehr von den Schwefel- und Stickstoffverbindungen, als durch die Anwesenheit der schweren Öle hervorgerufen wird. Beim Titrieren von je 20 ccm der nach Deichler und der beim gewöhnlichen Destillieren erhaltenen 2 Fraktionen mit $^1/_{10}$ N.-Kalilauge wurden folgende Ergebnisse erhalten:

	Benzin	Petroleum
Destillat nach Deichler (mit Natrium behandelt)	0,2 ccm	1,0 ccm $^1/_{10}$ N.-Kalilauge
Gewöhnliches Destillat (nicht mit Natrium behandelt)	0,3 „	5,2 „ „

Bei den ersten Fraktionen bis 150° ist also der Unterschied des Gehalts an organischen Säuren nicht bedeutend. Das nach Deichler erhaltene Petroleum dagegen hatte nur den fünften Teil an Säuren, wie das gewöhnliche Petroleum. Die Methode von Deichler kann also höchstens ein weniger saures Destillat liefern und dadurch den Verbrauch an Ätznatron bei der alkalischen Reinigung etwas verringern. Der größere Verbrauch an Heizmaterial bei der langdauernden Erhitzung hebt jedoch diesen Vorteil auf. Die Notwendigkeit der Reinigung der Destillate mit Säure bleibt jedoch bei dem Verfahren nach Deichler bestehen. *A. Rammul.*

Raymond Ross und **J. P. Leather:** Die Bewertung von Gasölen. (Analyst 1907, **32**, 241—246). — Nach A. Spiegel ist zur Gasbereitung dienendes Öl um so wertvoller, je vollständiger seine Kohlenwasserstoffe gesättigt sind. Dementsprechend bestimmt er den Wert eines Öles zu genanntem Zweck nach seinem Wasserstoffgehalt. Nun ist aber nach Ansicht der Verff. in diesem Falle die Konstitution des Körpers von weit größerer Wichtigkeit als der absolute Prozentgehalt an Kohlenstoff. Wie sie bereits früher (Analyst 1906, **31**, 284) nachgewiesen haben,

zeigen tatsächlich isomere Verbindungen ganz verschiedene Wertzahlen. Dagegen können mit großer Sicherheit aus den physikalischen Konstanten Schlüsse auf den Wert des Öles für die Gasbereitung gezogen werden. Wie aus mitgeteilten Untersuchungsergebnissen hervorgeht, ist dieser Wert um so höher, je niedriger der Brechungsindex und das spezifische Gewicht in bezug auf den Siedepunkt sind. Die nach dem Verfahren der Verff. ermittelte Wertzahl zeigt erhebliche Abweichung von der Spiegelschen; in einem mitgeteilten Falle ist letztere um mehr als 50% größer. Dagegen stimmen die Verff. darin mit Spiegel überein, daß die Jodzahl eines Öles praktisch gar keinen Anhalt für dessen Beurteilung auf gasbildende Eigenschaften bietet.

C. A. Neufeld.

J. Kupzis: Naphtalan. (Farmaz. Journ. 1905, **16**, 527.) — Naphtalan ist eine aus Jelisawetpol'scher Naphta und Seife hergestellte Salbe. In dem käuflichen Naphtalan fand Verf. 5—6% Seife. Um festzustellen, welcher Bestandteil des Präparates bakterientötend wirkt, stellte Verf. Versuche mit einer 5%-igen Rohnaphtaemulsion ohne Seife an und fand, daß weiße Staphylokokken in 24 Stunden durch dieselbe getötet werden. Die durch Spiritus von Säuren und Phenolen befreite Naphta lieferte negative Ergebnisse. Der Spiritusauszug enthielt den Naphtensäuren ähnliche Säuren. Zum Neutralisieren der in 100 g Jelisawetpol'scher Naphta enthaltenen Säuren wurden 126 ccm $^1/_{10}$ N.-Natronlauge verbraucht, während die Naphta aus Bibi-Eibat, Balachan und Grosny gewöhnlich nur 25—50 ccm verbrauchen. Da das gewöhnlich in Seife enthaltene Alkali einen Teil der in der Naphta enthaltenen Säuren neutralisiert, so ist es nach Verf. rationeller, keine Seife oder nur neutrale Seife oder auch $2^1/_2$—3% stearinsaures Natron bei der Naphtalanbereitung zu benutzen. Die Wirkung des Naphtalans beruht auf dem Gehalte an Säuren, Phenolen und auch Kohlenwasserstoffen. Letztere kommen nur in der kaukasischen und galizischen Naphta, nicht aber in der amerikanischen vor. Zur Naphtalanbereitung müssen nicht die käuflichen schweren Schmieröle genommen werden, aus denen die Säuren und Phenole entfernt worden sind, sondern es muß Rohnaphta verwandt werden, aus der man die flüchtigen Bestandteile und die ungereinigten Schmieröle entfernt.

A. Rammul.

W. Hansen Rawles: Ein Kalorimeter für flüchtige flüssige Brennstoffe, besonders für Petroleum. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1907, **26**, 665—667.) — Ch. R. Darling (Engineering 1906, Septbr.) hat ein einfaches Kalorimeter für flüssige Brennstoffe beschrieben. Dieses hat der Verf. derart abgeändert, daß es zwar äußerlich etwas komplizierter geworden ist, dafür aber auch bei einfacherer Handhabung genauere Ergebnisse liefert. Die Hauptabänderung besteht darin, daß die Verbrennungsgase eine 36 Zoll lange Kupferschlange durchstreichen müssen, die im Kühlwasser liegt; hierbei geben sie ihre ganze Wärme an letzteres ab. Eine eingehende Beschreibung des Apparates kann hier nicht gegeben werden; es sei auf das mit Abbildung versehene Original hingewiesen.

C. A. Neufeld.

D. Holde: Bericht über den 3. internationalen Petroleumkongreß in Bukarest (4.—13. September). (Mitteilungen aus dem Kgl. Materialprüfungsamt 1908, **26**, 161—171.)

H. Potonié: Die Entstehung der Steinkohle und verwandter Bildungen einschließlich des Petroleums. (Ber. Deutsch. Pharm. Gesellsch. 1907, **17**, 180—223.)

Eug. Ackermann: Über die Petroleumlager von Portugal. (Chem.-Ztg. 1908, **32**, 460.)

P. Ph. Bedson: Paraffinwachs aus der Ladysmith-Grube der Whitehaven-Gruben. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1907, **26**, 1224—1225.)

E. Graefe: Über die spezifische Wärme von Mineralölen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1907, **14**, 119.)

V. F. Herr: Ein neuer Dephlegmator für Naphta-Fraktionierung. (Chem.-Ztg. 1908, 32, 148—149.)

Prüfungsbestimmungen für Zähigkeitsmesser nach Engler. (Zeitschr. angew. Chem. 1907, 20, 832—834; auch Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1907, 14, 118—119.)

Gummiwaren.

S. Axelrod: Über die Bewertung und Beurteilung des Rohkautschuks im Fabrikbetriebe. (Gummi-Ztg. 1908, 22, 552—553.) — Verf. ist der Ansicht, daß künftig auch im Fabrikbetriebe die Bewertung und Beurteilung des Rohkautschuks auf Grund der chemischen Untersuchung erfolgen und der Einkauf nur auf Grund der Erfahrung in Wegfall kommen muß. Um den Waschverlust eines Musters rasch zu bestimmen, wird eine genau gewogene Probe von etwa 300 bis 500 g auf einer kleinen heizbaren Laboratoriumswalze in 20—25 Minuten fertig gewaschen, die Walze dann abgetrocknet und stark angeheizt. Das mit der Hand gut ausgerungene Muster wird darauf mit der Walze unter ständigem Aufschneiden und Umlegen bis zur Gewichtsbeständigkeit getrocknet, was nur kurze Zeit in Anspruch nimmt. Die Gewichtszunahme durch Oxydation beträgt bei richtig geleiteter Trocknung nicht mehr als etwa 0,5 %. — Die Bestimmung von Harz, Asche und Reinkautschuk sind für die Beurteilung eines Musters noch nicht hinreichend; die physikalischen Eigenschaften des Kautschuks hängen wahrscheinlich von der Molekulargröße oder dem verschiedenen Polymerisationsgrade ab. Zur Erkennung der letzteren vermag die Viskosität der Kautschuklösungen gute Dienste zu leisten, sodaß man aus der Viskosität der Lösung wahrscheinlich die physikalischen Eigenschaften, wie Zugfestigkeit usw. voraussagen kann. *C. Mai.*

Fritz Eduardoff: Über Kautschukuntersuchungen in Amani (D.-O.-Afrika). (Gummi-Ztg. 1908, 22, 387—388.) — Bei der Einwirkung von Jod auf die Ätherausschüttelung der Milch von Ficus Holstii, die direkt vom Baum in den Äther geflossen war, wurde weder mit noch ohne Ammoniakzusatz ein jodhaltiges Produkt erhalten. Das nach Einwirkung von Jod erhaltene Alban besaß dagegen einen anderen Zersetzungspunkt (210°) wie das direkt gewonnene (154°). Frisch gezapfte Milch liefert mit und ohne Ammoniakzusatz ausgeäthert die gleichen Bromierungsprodukte; es bildet sich sofort bei Bromzusatz ein Bromid. Es scheidet sich zuerst eine weiße, käsige, haltbare Masse und nach weiterem Zusatz größerer Mengen ätherischer Bromlösung ein flockiger Niederschlag aus, der sich aber schon nach wenigen Tagen zersetzt. Der Zersetzungspunkt des ersteren Bromids liegt bei 135°, der des letzteren bei 124°. Weitere Versuche behandelten die Einwirkung nitroser Gase auf die ätherischen Auszüge frisch gewonnener Milch von Kickxia elastica Pr. und Castilloa elastica. Die Verwendung nitroser Gase, die aus Stärke oder Arsentrioxyd und Salpetersäure (1,4) entwickelt wurden, hat anscheinend keinen Einfluß auf das Entstehen verschiedener Nitrosierungsprodukte. Nur das Produkt, das bei Benutzung von Gasen entsteht, die aus Arsentrioxyd und Salpetersäure (1,25) entwickelt wurden, unterscheidet sich deutlicher von den anderen. Schließlich wurde die Koagulationsfähigkeit frischer Kickxiamilch durch Kresol und von Koa-Latex mit Phenol, Essigsäure und Alkohol untersucht, wobei sich das Kresol als gut anwendbares Koagulationsmittel erwies. Bei diesen Koagulationsvorgängen scheint Farbstoffbildung stattzufinden. Der durch Alkohol gefällte Kautschuk besitzt eine ausgesprochen grüne Farbe, während der durch Phenol gefällte braun ist. Auch auf den Charakter des Kautschukkohlenwasserstoffes ist die Wahl des Koagulationsmittels von Einfluß. Entgegen früheren Angaben wurde festgestellt, daß Äther ein gutes Lösungsmittel für Kautschukkohlenwasserstoff ist. Das Arbeiten mit frischem Latex hat Verf. zu der Annahme geführt, daß die Kautschukbildung nur als mechanischer Vorgang anzusehen sei. *C. Mai.*

Eine Methode zur Prüfung der Haltbarkeit von Gummiwaren. (Gummi-Zeitg. 1908, **22**, 666—667.) — Das in erster Linie zum Gebrauch im Fabrikbetriebe bestimmte Verfahren beruht auf der Einwirkung ozonhaltigen Sauerstoffes auf 3 mm breite Streifen, die aus Schläuchen der betreffenden Kautschukmischung geschnitten und straff über eine Glasplatte gespannt sind. Der Sauerstoff wird durch Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure erzeugt und in eine die zu untersuchenden Gegenstände enthaltende Glasglocke geleitet. *C. Mai.*

W. Esch: Beiträge aus dem Gebiet der Kautschukuntersuchungen. (Gummi-Zeitg. 1908, **22**, 766—768.) — Das Verfahren zur kolorimetrischen Kautschukbestimmung nach Torrey (**Z.** 1906, **11**, 559) wurde nachgeprüft und es wurde festgestellt, daß es bei allen Kautschuksorten, die reich an Eiweiß sind, versagen muß. Ebenso sind die Ergebnisse damit bei allen mit Steinkohlenteerpech oder etwas Ähnlichem gefärbten schwarzen Kautschukmustern zu hoch. Ferner bildet die etwaige Anwesenheit von Chromfarben eine Fehlerquelle. Wenn Verf. auch den z. B. von Ditmar (**Z.** 1906, **11**, 560 und 561) gegen das Verfahren eingenommenen gänzlich ablehnenden Standpunkt nicht teilt, so glaubt er doch, daß das Verfahren nur auf einem recht begrenzten Gebiete anwendbar und für gerichtliche Zwecke ganz auszuschließen sein dürfte. *C. Mai.*

Th. Budde: Zur Bestimmung des Kautschuks als Tetrabromid. (Gummi-Ztg. 1907, **22**, 333—334.) — Verf. weist die von Fendler und Kuhn (**Z.** 1908, **15**, 316) gegen das von ihm (**Z.** 1906, **11**, 560) angegebene Verfahren der Kautschukbestimmung erhobenen Bedenken als unbegründet zurück und gibt der Ausführung seines Verfahrens jetzt folgende Form: 0,1—0,2 g der gewaschenen und wieder getrockneten und gewalzten Durchschnittsprobe werden mit 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff 24 Stunden zum Quellen beiseite gestellt. Alsdann läßt man, ohne vorher zu filtrieren, 50 ccm der Bromierungsflüssigkeit 6 Stunden lang einwirken, setzt 50 ccm Alkohol zu, filtriert nach der Klärung durch ein bei 50—60° getrocknetes, gewogenes Filter mit der Vorsicht, daß möglichst wenig Tetrachlorkohlenstoff aufs Filter gelangt, spült anfangs mit einer Mischung aus 2 Teilen Tetrachlorkohlenstoff und 1 Teil Alkohol, darauf nur mit Alkohol nach und bestimmt durch Trocknen bei 50—60° und Wägen den geringen Filterrückstand. Durch Multiplikation mit 0,298 wird aus ihm der Reinkautschuk berechnet. Im Kolbeninhalt wird der Bromgehalt maßanalytisch bestimmt und durch Multiplikation mit 0,425 auch aus ihm der Reinkautschuk berechnet. Beide so erhaltenen Zahlen zusammen ergeben den Reinkautschuk im untersuchten Rohkautschuk. Die Bromeinwirkung auf 24 Stunden auszudehnen, wie Fendler und Kuhn vorschlagen, ist nicht ratsam. *C. Mai.*

Felix Jacobsohn: Zur analytischen Bestimmung des Goldschwefels. (Gummi-Ztg. 1908, **22**, 388—389.) — Die Feuchtigkeit wird durch längeres Trocknen bei etwa 60°, der freie Schwefel durch mehrstündiges Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff bestimmt. Zur Ermittelung des Gesamtschwefels wird die Probe mit konzentrierter Salpetersäure im Schälchen auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand nochmals mit Salpetersäure erhitzt und zur Trockene verdampft, mit heißem Wasser ausgezogen und das Filtrat mit Baryumchlorid gefällt. Zur Antimonbestimmung werden etwa 0,2 g des mit Schwefelkohlenstoff ausgezogenen Musters mit rauchender Salpetersäure vorsichtig oxydiert; das in bekannter Weise erhaltene Antimontetroxyd, das alle etwa vorhandenen Mineralbestandteile enthält, wird mit Ammoniumchlorid erhitzt, wobei alles Antimon als Chlorid sich verflüchtigt. Zur Kontrolle der Schwefelbestimmungen empfiehlt es sich, den an Antimon gebundenen Schwefel direkt zu bestimmen, indem man den extrahierten Goldschwefel mit konzentrierter Salzsäure zersetzt, den entwickelten Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Silberlösung auffängt und das ausgeschiedene Silbersulfid als metallisches Silber zur Wägung bringt. *C. Mai.*

J. Boes: Zur Untersuchung von Gummiwaren. (Apoth.-Ztg. 1907, **22**, 1105.) — Zur Bestimmung von Blei und Zink in Kautschukwaren wird etwa 1 g der Probe in einem geräumigen bedeckten Porzellantiegel mit konzentrierter Salpetersäure eingedampft, der Rückstand mit Soda und Salpeter geschmolzen, die erkaltete Schmelze mit Salpetersäure ausgezogen, das Filtrat zur Trockene verdampft, der Rückstand unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure in Wasser gelöst und das Blei mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte gefällt. Nach mehrstündigem Absitzen filtriert man ab, wäscht den Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure und dann mit Alkohol und bringt seine Hauptmenge nach dem Trocknen auf ein Uhrglas. Das Filter wird im gewogenen Porzellantiegel verascht, die Asche in wenig Salpetersäure gelöst, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure abgeraucht, die Hauptmenge des Bleisulfates zugefügt, geglüht und gewogen. — Die Zinklösung wird mit Natriumcarbonatlösung neutralisiert, mit Essigsäure angesäuert, mit Rhodanammonium versetzt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Man läßt im verschlossenen Kolben absitzen, wäscht den Niederschlag mit 5 % Rhodanammonium enthaltendem Schwefelwasserstoffwasser anfangs durch Abgießen, schließlich auf dem Filter mit Schwefelwasserstoffwasser unter Bedeckung des Trichter aus. Das noch feuchte Zinksulfid löst man in Salzsäure, wäscht das Filter erst mit Salzsäure, dann mit heißem Wasser nach, verjagt den Schwefelwasserstoff durch Erhitzen, fällt das Zink aus der salzsaueren Lösung mit Natriumcarbonat und wägt es als Oxyd. *C. Mai.*

Werner Esch: Über eine einfache Methode zur Ausmittelung des Feinheitsgrades pulverförmiger Ingredienzien für Gummimischungen. (Gummi-Ztg. 1908, **22**, 794.)

Felix Jacobsohn: Jahresbericht über die im Jahre 1907 erschienenen wissenschaftlichen Arbeiten aus dem Gebiete der Kautschuk-, Guttapercha- und Balata-Chemie. (Gummi-Ztg. 1908, **22**, 819—822.)

G. Fendler und **O. Kuhn:** Zur Bestimmung des Kautschuks als Tetrabromid. (Gummi-Ztg. 1908, **22**, 710—718.)

Einiges über Kautschukharze. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Industr. 1907, **14**, 144—145.)

Patente.

Lucien Morisse in Paris: Verfahren zur Gewinnung haltbarer, auf große Entfernungen versandfähiger Milchsäfte beliebiger Gummiarten. D.R.P. 176661 vom 14. April 1905. (Patentbl. 1907, **27**, 2557.) — Zwecks Gewinnung derartiger Milchsäfte beliebiger Gummiarten werden die Milchsäfte liefernden Bäume an denjenigen Stellen, die mit den ausfließenden Milchsäften in Berührung kommen, mit wässerigen alkalischen Lösungen behandelt, welch' letztere auch den Auffang- und Versandgefäßen, oder in an sich bekannter Weise den mit dem Milchsaft schon gefüllten Gefäßen event. gleichzeitig mit antiseptischen Mitteln, wie Formol oder Phenol, zugesetzt werden.

Albert Charles Blossier in Paris: Verfahren zur Herstellung von dünnen Kautschukblättern. D.R.P. 175297 vom 22. September 1901. (Patentbl. 1906, **27**, 2246.) — Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren, welches gestattet eine Kautschukmischung herzustellen, welche in die zartesten Blättchen verwandelt werden kann, die auch nach dem Vulkanisieren von höchster Festigkeit und Elastizität sind. Dieses Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß man reinem Paragummi nach vorheriger Erweichung ein gepulvertes Gemisch von Zinkoxyd und Magnesia mit Schwefelblüte beifügt. Zwecks Herstellung farbiger Kautschukblätter kann man der Mischung entsprechende Farbstoffe zusetzen.

G. A. Le Roy in Rouen, Frankreich.: Vulkanisierverfahren, insbesondere zum Ausbessern von Verletzungen an Fahrradreifen und dergl. D.R.P. 183648 vom 22. Oktober 1904. (Patentbl. 1907, **28**, 1547.) Das Verfahren ist gekennzeichnet durch die Verwendung von Thiohalogeniden des Phosphors, Arsens und Antimons als Vulkanisiermittel und hat den Zweck Kautschuklösungen und Vulkanisiermittel in Mischung anwenden und die Vulkanisierung bei verhältnismäßig niedriger Temperatur ausführen zu können. Das Gemisch von Kautschuklösung und Vulkanisiermittel kann in beliebiger Weise hergestellt werden, und besitzt, je nach dem Maße und der Geschwindigkeit, mit der vulkanisiert werden

soll, eine wechselnde Zusammensetzung. Als besonders geeignet hat sich ein Kitt bewährt, der aus 20 bis 60 Teilen Thiojodid oder Thiobromid des Phosphors, Arsens oder Antimons und 100 Teilen Kautschuk besteht, der in 1000 Teilen eines beliebigen Lösungsmittels gelöst ist. Zur Erhöhung der Wirksamkeit des Gemisches kann man den obengenannten Thiohalogeniden noch Thiohalogenide der Metalle oder aromatische Nitrokörper oder auch beide Stoffe zusetzen.

Ludwig Thorwald Petersen in Arkon, V. St. A.: Verfahren zum Wiederverwendbarmachen von Kautschukabfällen. D.R.P. 174797 vom 9. November 1904. (Patentbl. 1906, **27**, 2103.) — Das Verfahren, welches je nach den zur Anwendung kommenden Gummisorten etwas abgeändert wird, besteht im wesentlichen darin, daß die trockene Gummimasse, nachdem die beigemengten Gewebefasern auf irgend eine bekannte Art und Weise zerstört worden sind, mit einer verdünnten wässerigen Lösung von Phenol oder Kreosot in geschlossenen Gefäßen auf 150—190° erhitzt wird. Die Lösung muß so schwach sein, daß sie keine lösende Wirkung auf den Gummi ausübt, da anderenfalls eine Schwächung und Verschlechterung des Produktes eintritt. Gewöhnlich genügt eine 1%-ige Lösung des Phenols bezw. des Kreosots. Das nach diesem Verfahren erhältliche Produkt ist weich und leicht zu verarbeiten, ohne dabei einen Zusatz neuen Gummis zu erfordern.

Louis Stern in Eschwege: Verfahren zur Herstellung eines Fischbeinersatzes aus Kautschuk. D.R.P. 177064 vom 11. Juli 1905. (Patentbl. 1907, **28**, 72.) — Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Fischbeinersatzes, welcher die erforderliche Elastizität und das für die Widerstandsfähigkeit wichtige sehnige Gefüge besitzt, im Gegensatz zu den bekannten aus Kautschuk hergestellten Ersatzmitteln, denen infolge Zusatzes von pulverförmigen Stoffen oder von Cellulose die genannten Vorzüge abgehen. Das Verfahren besteht darin, daß man einer Lösung von Kautschuk, z. B. in Benzol, getrocknete, spinnfähige Pflanzenfasern, wie Hanf, Flachs oder dergl. beimengt, die entstehende Masse bei mäßiger Temperatur trocknet und sie je nach dem Verwendungszweck zu Platten auswalzt oder unter Druck in eine andere passende Form bringt und vulkanisiert. *A. Oelker.*

Metalllegierungen und Metallgeräte.

O. Mezger und **K. Fuchs**; Über bleihaltige Kinderspielwaren. (Zeitschr. angew. Chem. 1908, **21**, 1556—1557.) — Ein Erlaß des Württembergischen Ministeriums des Innern vom 10. März 1898 weist die Polizeibehörden auf die verschärfte Überwachung des Verkehrs mit stark bleihaltigen Kinderspielwaren, insbesondere Pfeifchen, Ausrüstungsgegenstände für Puppenküchen, sowie Trompetchen hin. Verff. haben in den letzten Jahren auf den Messen und Märkten große Mengen bleihaltiger Kinderspielwaren, wie Pfeifen, Eß-, Trink- und Kochgeschirre, sowie insbesondere auch mit einem Kupferbronzelack überzogene Puppenstubenartikel, Nippessachen angetroffen, die einen Bleigehalt von weit mehr als 10% Blei aufwiesen. Bezüglich der Literatur über Gesundheitsschädlichkeit und Zulässigkeit solcher Spielwaren verweisen Verff. auf die Arbeiten von Stockmeier, Forster, Frühling, Gärtner, Fränkel und Beythien. In ähnlicher Weise, wie dies von einem Teil der genannten Autoren geschah, haben auch die Verff. mit verschiedenen der untersuchten und auf Grund des Ministerialerlasses zu beanstandenden Kinderspielwaren Versuche vorgenommen, um bezüglich der Beurteilung der Gesundheitsschädlichkeit bei der Verwendung solcher Spielwaren dem Arzte die nötigen Unterlagen für sein Gutachten zu schaffen. Bei der Ausführung der Versuche gingen sie davon aus, Nahrungsmittel, die in erster Linie für Kinder in Betracht kommen, wie z. B. Apfelmus und Milch, zu verwenden, und ferner die Einwirkung des Speichels auf stark bleihaltige Kinderspielwaren zu studieren. Die angestellten Versuche und ihre Ergebnisse waren in Kürze folgende: 1. Eine Tasse aus einem Puppenservice, die einen Bleigehalt von 39,5% aufwies, wurde der 4-tägigen Einwirkung von Apfelmus (Säuregrad = 0,32% Apfelsäure) ausgesetzt. Aufgenommen wurden 1,6 mg Blei. — 2. Ein Puppenkochgeschirr mit einem Bleigehalt von 33,2% gab an 50 g Apfelmus desselben Säuregrades bei 4-tägiger Einwirkung 1,5 mg Blei ab. — 3. Ein Puppenteller mit 99% Bleigehalt gab bei 4-tägiger Einwirkung von 50 g Milch 0,6 mg Blei

an diese ab. — 4. Dasselbe Kochgeschirr, wie beim Versuch No. 2, mit 33,2 % Bleigehalt, gab bei 4-tägiger Einwirkung von 50 g Milch an letztere 0,4 mg Blei ab. — Der Säuregrad der Milch bei den Versuchen No. 3 und 4 betrug am Schluß der Einwirkungszeit 15,7° nach Soxhlet auf 50 ccm Milch. — 5. Ein Tellerchen aus einer Puppenkücheneinrichtung mit einem Bleigehalt von 83,9 % wurde 1/2 Stunde gekaut und der dabei erzielte Speichel jeweils gesammelt. An Speichel wurden dabei produziert 35 g, welche 0,9 mg Blei aufgenommen hatten. — 6. Auf das bei Versuch No. 5 genannte Tellerchen wurden ferner 35 g frischen Speichels 4 Tage einwirken gelassen, wobei der letztere 2,8 mg Blei aufnahm. Bei den beiden letztgenannten Versuchen war der Speichel vor der Bleibestimmung nicht filtriert worden. Sämtliche Versuche wurden bei einer Temperatur von etwa 20° vorgenommen. — Wie aus den Versuchen hervorgeht, ist der Übergang von Blei in den Speichel und die genannten Nahrungsmittel verhältnismäßig gering, namentlich wenn man berücksichtigt, daß die Einwirkung gegenüber den Verhältnissen im praktischen Leben eine außergewöhnlich lange war. Für die Beurteilung derartiger Spielwaren kommt in erster Linie in Frage, ob sie beim bestimmungsgemäßen oder vorauszusehenden Gebrauch mit dem Munde in Berührung gebracht werden. Für Blasinstrumente trifft dies jedenfalls zu, und bei anderen Spielwaren kann und muß man je nach dem Alter der Kinder immerhin mit der Möglichkeit rechnen. In zweiter Linie fragt es sich dann, ob diese Gegenstände, wenn die erste Frage zu bejahen ist, geeignet sind, die menschliche Gesundheit zu beschädigen. Die Beantwortung dieser Frage gehört jedoch zur Kompetenz des Arztes, der Chemiker muß ihm aber hier die Unterlage für sein Gutachten bieten. Nach den Versuchen der eingangs erwähnten Autoren und nach den Versuchsergebnissen der Verff. ist die Gefahr, daß beim bestimmungsgemäßen Gebrauch dieser Spielwaren erhebliche Mengen von Blei in den Organismus gelangen, keineswegs groß. Immerhin ist nach Ansicht der Verff. zu wünschen, daß der Bleigehalt solcher Kinderspielwaren, die bei bestimmungsgemäßem Gebrauch längere Zeit mit dem Munde in Berührung kommen, reichsgesetzlich ebenfalls auf 10 % festgesetzt werde, zumal solche Gegenstände ebensogut, wenn auch nicht so billig, aus bleiarmen oder bleifreien Legierungen hergestellt werden können. *O. Mezger.*

Kohn-Abrest: Einwirkung von Aluminium auf einige Arten von Rum und Handelsalkoholen. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1907, **24**, 1395—1401.) — Die Versuche ergaben, daß Aluminiumblech in Berührung mit alkoholischen, sauren und Farbstoffe, Gerbstoff, Karamel enthaltenden Flüssigkeiten die Farbstoffe zum Teil ausfällt. Diese Wirkung erklärt sich aus der Bildung von Aluminiumacetat bei genügendem Säuregehalt. Eine geringe Menge Aluminium (nicht über 0,3 g im Liter) bleibt gelöst. Wenn die Berührung des Aluminiummetalles mit den Flüssigkeiten nicht länger als 15 Tage dauert, sind die bewirkten Veränderungen nur unbedeutend; bei längerer Dauer wird das Aluminium stärker angegriffen, sobald die Farbstoffe, die es vor schneller Oxydation schützen, niedergeschlagen sind.
G. Sonntag.

G. Benz: Rein-Nickelgeschirr. (23. Bericht des Untersuchungsamtes Heilbronn 1907, 25.) — Ein Geschirr aus Reinnickel wurde eine Stunde lang mit 4 %-iger Essigsäure ausgekocht. Das gelöste Nickel betrug pro Liter Gefäßinhalt 0,349 g. — In einem ebensolchen Geschirr wurde Meerrettig auf übliche Art zubereitet, der dabei 0,187 % Nickel aufnahm. Die in Lösung gehenden Nickelmengen sind also nicht unbeträchtlich. *C. Mai.*

A. M. Ossendowski: Über die japanische Metallpasta. (Journ. russ. phys.-chim. obschtsch. 1906, **38**, 1080—1081. — Aus Metallpasta werden in Japan verschiedenartige Sachen, wie z. B. elegante Kästchen, Tintenfässer usw. hergestellt,

da sie sich leicht formen, schleifen und polieren läßt. Dieses Metall ist grau, hat faserige Struktur, einen Schmelzpunkt von 157° und folgende Zusammensetzung:

Eisen (Fe)	80,21 %	Kohlenstoff (C)	0,71 %
Zink (Zn)	0,83 „	Selen (S)	Spuren
Schwefel (S)	17,33 „	Arsen (As)	„

Ihrer Zusammensetzung nach ist die Metallpasta den Eisenzementen und dem Metall von Spens ähnlich, welche zur Verbindung von Eisen mit Eisen, Holz und Beton dienen. *A. Rammul.*

Töpfer- und Emaillewaren.

Ph. Eyer: Die Fortschritte in der Zusammensetzung von Emailleglasuren. (Chem.-Zeitg. 1908, **32**, 516—517.) — Eine gute Grundglasur muß durch richtiges Aufschmelzen in innige Verbindung mit dem Blech kommen; eine derartige Glasur wird z. B. durch Schmelzen von 17 Quarz, 30 Feldspat, 46 Borax, 2 Soda, 3 Kieselfluornatrium, 2 Salpeter, 0,18 Kobaltoxyd, 0,42 Nickeloxyd und 0,03 Kupferoxyd hergestellt; zu der geschmolzenen Glasur kommen noch 7% Ton beim Mahlen. — Auf die Grundglasur wird die Weißglasur aufgeschmolzen; eine solche ohne Zinnoxyd, die durch Kryolith genügend weiß gefärbt ist, gibt es nicht. Eine gute Weißglasur für Blechgegenstände besteht z. B. aus Quarz 10,5, Feldspat 37,5, Borax 18, Kryolith 12, Salpeter 0,7. Zu der geschmolzenen Masse kommen nach dem Mahlen 8% Zinnoxyd und 7% Ton. — Gußgegenstände werden auch zuerst mit einer Grundglasur versehen; eine solche hat z. B. folgende Zusammensetzung: Quarz 13,04, Feldspat 26,08, Borsäure 14,4, Borax 3, Soda 4,7, Kalisalpeter 4,34, Mennige 17,4, Kalkspat 2, Magnesia 2, Kryolith 11,04, Flußspat 0,2. Zu der geschmolzenen Masse kommen 7% Zinnoxyd und 7% Ton beim Mahlen. — Die Ofenglasur ist eine stark bleihaltige Glasur, die durch Metalloxyde gefärbt und auf ein schon weißemailliertes Gußteil oder direkt auf Guß ohne Grundglasur aufgetragen wird. Im ersten Falle erhält die Glasur hohen Glanz. Eine grüne Ofenglasur für Majolikaimitation besteht z. B. aus Feldspat 8, Borax 20, Mennige 25; zu der geschmolzenen Emaille kommen 3% Chromoxyd und 3% Eisenoxydhydrat beim Mahlen. *C. Mai.*

B. Bock: Über antimonhaltige Weißemaillen. (Chem.-Zeitg. 1908, **32**, 446—447.) — Die Verwendung von Antimonoxyd als Ersatz von Zinnoxyd zur Herstellung der Emaille von Eß-, Trink- und Kochgeschirren verbietet sich, da solche technisch kaum frei von Blei und Arsen herstellbar ist. Auch Natriumantimonatverbindung ist hierzu entschieden zu beanstanden, wie überhaupt jede Antimonverbindung. Bei 12-stündigem Stehen von Wasser in mit solcher Emaille versehenen Gefäßen waren bedeutende Antimonmengen nachweisbar, die sich bei ½-stündigem Kochen mit Wasser verdoppelten und bei Anwendung von ½%-iger Wein- und Milchsäure oder 2%-iger Essigsäure vervierfachten. Auch beim direkten Mitschmelzen derartiger Antimonpräparate in der Weißemaille zeigten sich diese Erscheinungen, wenn auch teilweise erst bei längerer Einwirkung des Lösungsmittels. Die Verwendung antimonhaltiger Emaille für Küchengeschirr sollte daher gesetzlich verboten werden. *C. Mai.*

J. Körner: Bleihaltige im Sinne des Gesetzes ungiftige Glasuren. (Sprechsaal 1906, **39**, 127; Chem.-Ztg. 1906, **30**, Rep. 100.) — Zwar sind Bleiglasuren zurzeit im Töpfergewebe noch nicht zu entbehren, sie können jedoch durch geeignete Wahl der Komponenten so hergestellt werden, daß sie den Anforderungen des Gesetzes vom 25. Juni 1887 genügen. Kieselsäure oder Kieselsäure und Tonerde

müssen in solcher Menge vorhanden sein, daß sich Polysilikate oder Tonerdesilikate bilden können bei Anwendung einer entsprechend hohen Temperatur. Bei tonerdefreien Glasuren muß der Quotient Säure: Base höher sein als bei tonerdehaltigen und zwar um so höher, je größer das Molekulargewicht der als Flußmittel verwendeten Oxyde ist; die Mindestmenge der Säure soll 1,5 Mol betragen. Ein Gehalt der Komposition an Tonerde ist vorteilhaft, da er die Bindung des Bleies schon in kleinen Mengen begünstigt ohne den Schmelzpunkt wesentlich zu erhöhen. *A. Scholl.*

Louis Hermsdorf in Chemnitz und **Reinhard Wagner** in Halle a. S.: Verfahren zur Erzeugung eines Emails für Eisenblechwaren unter Benutzung von Phosphorsäure. D.R.P. 179997 vom 5. August 1904. (Patentbl. 1907, 28, 733.) — Das Verfahren besteht darin, daß als Grundemails Phosphoborosilikatgläser angewendet werden, welche als wesentliche Bestandteile Calciumverbindungen sowie beträchtliche Mengen von Phosphorsäure und von Oxyden des Eisens oder Mangans oder beider Metalle in der Regel neben Tonerde oder noch anderen der sonst in Emailgläsern hauptsächlich vorhandenen Basen enthalten. Anstatt die so zusammengesetzten Gläser als Grundemails zu verwenden, kann man sie auch als einzigen vollständigen Überzug auf die Eisenblechwaren auftragen, letztere also in einmaligem Brande herstellen. *A. Oelker.*

Zündwaren.

A. Siemens: Untersuchungen über roten Phosphor. (Zeitschr. angew. Chem. 1907, **20**, 233—235). — Da durch das Gesetz vom 10. V. 1903 mit dem Jahre 1907 der giftige gelbe Phosphor bei der Herstellung von Zündwaren ausgeschlossen ist, so ist es wichtig, Verfahren anzugeben, nach denen roter Phosphor und Schwefelphosphorverbindungen auf einen Gehalt an giftigem Phosphor untersucht werden können, zumal da von technischer Seite behauptet wird, daß roter Phosphor durch die Erschütterungen beim Bahntransport in gelben umgewandelt werden könne. Der Schmelzpunkt des gelben Phosphors liegt bei 44°, der des roten nach Chapman bei 630°. Der Dampfdruck des festen gelben Phosphors bis zu 44° sowie der Dampfdruck des geschmolzenen Phosphors bis zu 630° ist größer, als der Dampfdruck des roten Phosphors bei gleichen Temperaturen. Beim geschmolzenen gelben Phosphor erreicht er z. B. bei 290° bereits 1 Atm., während bei gleicher Temperatur der Dampfdruck des roten Phosphors noch nicht 0,1 Atm. beträgt. Der geschmolzene Phosphor stellt also in dem ganzen angegebenen Temperaturintervall gegenüber dem festen roten Phosphor die unbeständige Modifikation dar und kann als unterkühlte Schmelze des roten Phosphors aufgefaßt werden. Der Verf. gelangt zu dem Schlusse, daß nach dem Stande unser Kenntnisse von den Phasen des Phosphors die Möglichkeit einer Rückverwandlung des roten Phosphors beim Transport verneint werden muß. — Für die Bestimmung kleinster Mengen von gelbem Phosphor in rotem Handelsphosphor gibt der Verf. folgende Vorschrift: 5 g roter Handelsphosphor werden in einem Erlenmeyer-Kolben am Rückflußkühler in einem kochenden Wasserbade $^1/_2$ Stunde lang mit 150 ccm Benzol ausgezogen. Nach dem Erkalten der von dem roten Phosphor abfiltrierten Lösung wird zu 1 ccm derselben im Reagensrohr 1 ccm ammoniakalische Silberlösung, die durch Auflösen von 1,7 g Silbernitrat in 100 ccm N.-Ammoniak (spez. Gewicht 0,992) erhalten ist, zugegeben, und nach kräftigem Umschütteln der Lösung geprüft, ob eine Reaktion d. h. eine Färbung (je nach dem Gehalt an gelbem Phosphor schwarz, bräunlichrot, gelbbraun oder hellgelb) eingetreten ist. Nach dieser Vorschrift ergaben alle Handelsproben innerhalb einer halben Stunde eine schwache Reaktion, die aber nur einem Gehalte von etwa 0,3 g giftigem gelbem Phosphor in 1 kg rotem Phosphor entsprach. Da nach Kunkel als kleinste tötlich wirkende Menge 50 mg, als sicher tötlich wirkende Menge 100 mg gelten, so wäre erstere erst in 166,7 g, letztere gar erst in 333,3 g rotem Handelsphosphor enthalten, also in Mengen, die praktisch nicht mehr in Betracht kommen. — Untersuchungen

über die schon erwähnte Möglichkeit der Rückverwandlung des roten Phosphors zeigten, daß dieser durch Erschütterung und Verreibung nur in einen feineren Verteilungszustand übergeführt, nicht aber in gelben Phosphor umgewandelt wird. Der feinverteilte rote Phosphor ist etwas löslicher und reaktionsfähiger als der ursprüngliche. Es konnte ferner festgestellt werden, daß eine Lösung von fein verteiltem rotem Phosphor übersättigt erscheint gegenüber rotem Phosphor als Bodenkörper, indem sich ein deutlicher Rückgang der Konzentration während der Versuchsdauer zeigte. Andererseits wurde die Angabe anderer Forscher bestätigt, dass eine gleich konzentrierte oder noch konzentriertere Lösung von gelbem Phosphor bei Gegenwart von rotem Phosphor als Bodenkörper auch nach Monaten keine Abnahme in der Konzentration aufweist. Daraus folgt, daß beim Schütteln des roten Phosphors kein gelber Phosphor entstanden ist. — Von den Unterschieden im Verhalten der Lösungen von gelbem und rotem Phosphor ist der folgende besonders charakteristisch: Nach dem Eindampfen einer Lösung des roten Phosphors in Benzol mit verdünnter Salpetersäure konnte in keinem Falle die Bildung von Phosphorsäure nachgewiesen werden. Dagegen war dies leicht möglich bei einer gleichkonzentrierten Lösung von gelbem Phosphor. Schliesslich wurde noch in Anlehnung an eine von Schenk gemachte Messung experimentell festgestellt, daß das Potential des roten Phosphors in Aceton durch die Verreibung zwar erhöht wird, aber bei weitem nicht das Potential des gelben Phosphors erreicht. *C. A. Neufeld.*

Ludwig Wolter: Die Einwirkung von Jod auf Phosphorsesquisulfid und der Nachweis desselben in Zündmassen. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 640.) — Von den Sulfiden des Phosphors verbindet sich nur das Sesquisulfid, nicht dagegen das Tri- und Pentasulfid mit Jod. Verf. stellte die Verbindung, welche nach der Analyse als Dijodphosphorsesquisulfid $P_4S_3J_2$ erkannt wurde, in der Weise her, daß er zu einer Lösung von Phosphorsesquisulfid in Schwefelkohlenstoff eine 10%-ige Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff zufügte, solange als noch ein Hellerwerden der Flüssigkeit beim Zusatz der Jodlösung eintrat. Nach Beendigung der Reaktion kann die Verbindung durch Konzentration der Lösung oder besser durch Zusatz von 30—40 Vol.-% Benzol oder Ligroin und Abkühlung auf 0° als goldgelbe Krystallmasse erhalten werden. Die Eigenschaften des Körpers sind folgende: Seidenartig glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 119,5°, welche in Wasser unlöslich sind, sich beim Kochen aber unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzen. Alkohol zersetzt den Körper unter Abscheidung von Schwefel. In warmem Äther ist er löslich und scheidet sich beim Erkalten wieder aus. In Benzol, Ligroin, Chloroform und Eisessig ist er schwer löslich, dagegen in Xylol und Toluol löslich. Haltbar ist er nur in trockenen gut verschlossenen Gefäßen; an feuchter Luft tritt Zersetzung unter Entwickelung eines fäulnisartigen Geruches ein. Das Dijodphosphorsesquisulfid kann zum Nachweis von Phosphorsesquisulfid in Zündwaren benutzt werden. 200—300 Streichholzköpfe werden mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen, zu der filtrierten Lösung gibt man Jod in Schwefelkohlenstoff gelöst und verfährt weiter wie oben angegeben. Durch den Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften kann der Körper identifiziert werden. *A. Scholl.*

Patente.

Louis Stange in Aachen: Verfahren zur Herstellung von Zünd- und Reibflächenmassen für Zündhölzer. D.R.P. 186761 vom 4. Januar 1906. (Patentbl. 1907 28, 2281.) — Das Verfahren besteht darin, daß in den bekannten, Phosphor enthaltenden Zünd- und Reibflächenmassen für an beliebigen Reibflächen entzündliche Zündhölzer der Phosphor durch beständige, im Wasser nicht leicht lösliche Diazokörper, welche im festen Zustande frei von Metallen, Metallsalzen und Säuren herstellbar sind, wie z. B. Diazobenzolsulfosäure oder Tetrazobenzidinsulfondisulfosäure in reiner Form ersetzt wird. *A. Oelker.*

Geheimmittel, Spezialitäten etc.

A. Beythien, H. Hempel und **R. Hennicke:** Geheimmittel etc. (Pharm. Zentralhalle 1908, **49**, 315—319.) — **Rheuma-Tabakolin**, mit Citronellöl parfümierter Tabakabfall. — **Morison's Pillen.** I Gemisch von Jalapenknollen, Altheewurzel, Aloë, Jalapenharz und Gutti; II Gemisch von Sennesblättern und Aloë. — **Zubeil's Roßmark-Einreibung** ist Pferdefett. — **Zubeil's Roßmark-Pomade** ist ein Gemisch von Pferdefett mit Mineralöl. — **Augenwohl**, Lösung von Kochsalz, Borsäure und Glycerin in Wasser. — **Scheiden-Spülessenz**, wässerige Lösung von Glycerin und verschiedenen pflanzlichen Auszügen, u. a. Löffelkrautextrakt. — **Menstruationspulver Berolina**, gepulverte römische Kamillen. — **Dorema** von Horatio Carter in Berlin zur Wiedererlangung der Manneskraft, Gemisch aus Stärke und Rohrzucker mit etwas Anis und Fenchel. — **Englisches Milch-Butter-Pulver** war technisches Natriumbicarbonat. — **Milchfieberpulver** war Salicylsäure. — **Mittel gegen Rotlauf und Milzbrand** war ebenfalls Salicylsäure. — **Krysol**, Desinfektions- und Ungeziefermittel, ist eine mit Formaldehyd und Kresol vermischte Seifenlösung. — **Kresolwasser**, wässerige Lösung von 0,78 % Kresolsaponat. — Mittel der **Spratts Patent A.-G.** in Rummelsburg: **Salbe gegen Schorfbeine** besteht aus Talg, Phenol und Schwefel. — **Diphtherie-Tinktur**, mit Teerfarbe gelbgefärbte wässerige Lösung von Kaliumchlorat und Salicylsäure. — **Darre-Pillen** (Roup-Pillen), wahrscheinlich aus Ingwerwurzel und Kampfer hergestellt. — **Mittel gegen Japsen**, Gemisch von Terpentinöl und Terpentin. — **Spratts Konditionspasta**, Gemisch aus Eisenpulver, Eisencarbonat, geringen Mengen einer bitter schmeckenden Droge, möglicherweise Kolombowurzel. — **Büstenwasser Eau de Paris**, wässerige Lösung von Zucker und Glycerin mit 3,07 % Alkohol. — **Dr. Burghardt's echt balsamische Rosenmilch** enthält neben Rosenwasser und Glycerin Eosin. — **Japanes**; von zwei so bezeichneten Ungeziefermitteln war das eine gewöhnliches Insektenpulver, das andere ein Gemisch von solchem mit Pfeffer und Paprika. — **Resolvierseife** gegen Tierkrankheiten enthielt Seife, fettes Öl, Teer und Zinnober. — Präparate des Versandhauses „Omega" in Rheinberg: **Omega-Reform-Tilgungspflaster** gegen Hühneraugen war Salicylsäureseifenpflaster. — **Capaloes-Pulver**, Kolikmittel für Pferde, mit Fenchelöl parfümierte Aloë. — **Schnell-Mast-Pulver Parforce**, Gemisch von Calciumphosphat und -carbonat, Kohlenpulver, Zimtöl, Glycerin und geringen Mengen Pflanzenpulver. — **Tonische Konditionspillen** enthielten neben einer stärkehaltigen Grundmasse Eisensulfat und Chinin. — **Nährkalk**, Gemisch ungefähr gleicher Teile Dicalciumphosphat und aromatischer Pflanzenstoffe (Anis, Fenchel). *C. Mai.*

A. Beythien, H. Hempel und **R. Hennicke:** Waschmittel. (Pharm. Zentralh. 1908, **49**, 327.) — Superol bestand aus reinem Natriumsuperoxyd. — Ding an sich; die äußere Blechbüchse der sogen. Piccolo-Dose, die 108 g eines Gemisches von rund 65 % Seifenpulver mit 23 % freien Fettsäuren und 12 % Bolus enthält, umschließt einen kleinen Cylinder mit 29 g einer Mischung von rund 75 % Natriumsuperoxyd und 25 % Calciumcarbonat. — Machs allein! ein Gemisch von etwa 50 % Paraffin mit 25 % Talk und 25 % Natriumsuperoxyd. — Peroborin ist Natriummetaperborat. — Persil enthält neben vorwiegend Wasserglas und Seife etwa 20 % Metaperborat. — Der Seifenautomat Sopor enthält eine Lösung von 22,4 Teilen Glycerin und 23,4 Teilen Schmierseife in 54,2 Teilen Wasser. *C. Mai.*

Aufrecht: Untersuchungen neuerer Arzneimittel, Desinfektionsmittel und Mittel zur Krankenpflege. (Pharm. Ztg. 1907, **52**, 1001 bis 1002.) — **Energa**, elektrolytisches Eisenmalzextrakt gegen Blutarmut von Gebr. Josty in Charlottenburg ist eine Mischung von etwa 5 g Salzsäure, 5 g Eisenchloridlösung und 90 g Malzextrakt. — **Virilis-Tabletten** gegen Neurasthenie, Impotenz etc. von

Eduard Baumann in Basel bestehen aus einem Gemenge von Lecithin, Yohimbea-Rindenpulver und Weizenmehl. Der Gehalt an organischem Phosphor beträgt 0,14 %, sodaß der Lecithingehalt nur sehr gering sein kann. — **Minerva**, Menstruationspulver, dürfte aus einem Gemenge von gepulverten römischen und gewöhnlichen Kamillen bestehen. — **Regulationspillen** für Damen von Victor Gomeriez & Co. in Paris bestehen im wesentlichen aus Aloe, Eisen und indifferenten Vegetabilien. *C. Mai.*

O. Kuhn: Dr. Ray's Nervol und Dr. Ray's Darm- und Leberpillen. (Apoth.-Ztg. 1907, **22**, 978.) — Dr. Ray's Nervol, eine rötlichbraune, trübe Flüssigkeit, ist im wesentlichen ein mit je etwa 3 % Alkohol und Glycerin versetzter wässeriger Auszug indifferenter Vegetabilien, insbesondere von Baldrian, der rund 6 % Bromkalium gelöst enthält. — Dr. Ray's Darm- und Leberpillen enthalten neben Natronseife nur Aloe. *C. Mai.*

O. Kuhn: Tee Purin. (Apoth.-Ztg. 1907, **22**, 1043.) — Das Blutreinigungsmittel Tee Purin von Frau Dr. Bock in Berlin besteht aus Fruct. Iuniper. 25, Cort. Frangul. 7,5, Herb. Equiset. 7,5, Fol. Iugland. 10, Herb. Absinth. 10, Herb. Violae tricol. 15, Herb. Millefol. 25 %. *C. Mai.*

O. Kuhn: Untersuchung einiger Spezialitäten. (Apoth.-Ztg. 1908. **23**, 86—87.) — **Dr. Baetcke's Asthma-Pulver** besteht aus einem mit rund 30 % Kaliumnitrat getränkten Gemisch von zerkleinerten Herba Lobeliae und Fol. Stramonii. — **Bronchisan** von Dr. Ernst Silberstein, Berlin, eine braune, trübe Flüssigkeit, worin sich neben rund 4 % Pyrenol Anisöl, Ammoniak und Succus Liquiritiae nachweisen ließen. — **Plethoral**, ein Diabetesmittel, gelbbräunliche, trübe Flüssigkeit, die in 100 ccm 0,618 g Extrakt und 0,2884 g Asche enthält. Die Extraktivstoffe bestanden zum größten Teil aus Gerbstoff, wie er in Heidelbeerblättern als Hauptbestandteil vorhanden ist. — **Crême Ekzemin** von Frau K. Kozel in Berlin enthält rund 45 % gefällten Schwefel. — Dr. med. J. Schaffner's Blutreinigungspulver **Danosanum** besteht aus Herb. Galeopsidis ochroleuc. — **Mazerol** gegen weißen Fluß der Kühe ist im wesentlichen eine alkoholhaltige wässerige Emulsion von dickem Terpentin und eventuell Terpentinöl nach Art des Liniment. terebinthinat. — **Placentol** zur Loslösung der Nachgeburt bei Kühen stellt im wesentlichen einen mit rund 3 % Sesamöl, etwas Weingeist und Alkalicarbonat versetzten wässerigen Auszug von Sabina dar. *C. Mai.*

F. Zernik: Geheimmittel etc. (Apoth.-Ztg. 1908, **23**, 7, 26, 61—62, 68—69, 112—113, 152, 182, 190, 212—213, 261, 505—506, 506—507 und 514—515.) **Stomagen**, Verdauungsmittel von A. Lincke in Berlin, hellbräunliches Pulver, enthält Wismut, entsprechend rund 5 % Wismutsubnitrat, Zucker, vornehmlich Milchzucker, ein Eiweißverdauungsenzym, geringe Mengen Citronensäure, Kondurangorinde und Ingwer (S. 7).

Renascin, Blutreinigungsmittel von Dr. med. H. Schröder in Berlin, hellbraune Tabletten, bestehend aus Chloriden, Phosphaten und Sulfaten des Kaliums, Natriums, Magnesiums, Calciums, Mangans neben Eiweißverbindungen des Eisens und Mangans, ferner wenig Lecithin, anscheinend an Eiweiß gebunden, und Milchzucker (S. 26).

Rhino-Heilsalbe von Rich. Schubert & Co. in Weinböhla i. S. stellt im wesentlichen ein Gemisch von Terpentin und Wacholderteer mit etwa 1 % Borsäure, 6—7 % Eigelb und einer indifferenten Salbengrundlage dar (S. 61—62).

Pohl's Wacholder-Schönheits-Crême und -Seife der Firma Georheta, Georg Pohl, in Berlin. Die Crême ist eine anscheinend mit Bergamottöl parfümierte, wasserhaltige Salbe, die rund 5 % weißes Quecksilberpräzipitat und 11 % Salicylsäure ent-

hält; die Seife ist eine mit einem nicht näher charakterisierbaren ätherischen Öle parfümierte gefüllte Natronseife (S. 68—69).

Pastor Felke's Honiglebertran von M. Madaus in Barmen ist ein mit Spuren Lebertran und Pfefferminzöl versetzter Himbeersirup (S. 112—113).

Spermathanaton, Antikonzipiens des chemischen Laboratoriums Nassovia in Wiesbaden besteht hauptsächlich aus Natriumborat neben geringen Mengen Alaun, Natriumcarbonat und Weinsäure (S. 152).

Diskohol, Trunksuchtmittel von Dr. Burghardt's pharmazeutischem Laboratorium ist ein gelbliches Pulver, bestehend aus Schwefel, gepulverter Päonienwurzel, Natriumcarbonat und Weinsäure oder Weinstein. [Vergl. A. Beythien **Z.** 1907, **13**, 735] (S. 182).

Dr. Dralle's Veilchen-Malattine ist ein parfümiertes Gemenge von Glycerin und Pflanzenschleim, dem geringe Mengen Salicylsäure zugesetzt sind (S. 190).

Fortisin, Präparat „für schwache Männer" von K. Schünemann in Berlin, Pastillen von gelblichweißer Farbe und 1,9 g Gewicht, bestehend aus einem mit Ingwer aromatisierten Gemisch von an Eiweiß gebundenen Lecithin, Fett, Zucker und Stärke (S. 204).

Tussothym, gegen Erkrankungen der Atmungsorgane von H. Arendt in Berlin, fast wasserklare Flüssigkeit, ist ein mit Wasser versetztes, schwach alkoholisches Destillat aus Thymian und wahrscheinlich noch einigen anderen indifferenten Drogen. — **Roglin** für „schwache Männer" von Rohlmann & Co. in Berlin, bräunliche Pastillen von 2,2 g Gewicht, bestehend aus einem aromatisierten Gemisch von an Eiweiß gebundenem Lecithin, Fett, Zucker, Kartoffelstärke und Cacao (S. 212—213).

Hygiopon enthielt in 100 ccm Gesamteisen 10,69, davon als Oxydul 9,31, Natrium 1,08, Chlor 21,63 oder Eisenchlorür 21,09, Eisenchlorid 4,01, Natriumchlorid 2,74, Chlorwasserstoff 5,72 %. Ein Teil des Ferrichlorides ist vermutlich als Oxychlorid vorhanden. (S. 261.)

Lipotin. Das von Richard Groppler in Charlottenburg vertriebene Heilmittel gegen Flechten und Hautausschläge **Lipotinbalsam** besteht aus Kaliseife, Citronellöl und Formaldehyd; die Lipotin-Flechtensalbe ist ein Perubalsam und etwa 2,8 % rotes Quecksilberoxyd enthaltendes Salbengemisch. (S. 505—506.)

Kephaldol. Das von Dr. Franz Stohr in Wien dargestellte Antipyreticum und Antineuralgicum ist ein Gemisch aus etwa 50 % Phenacetin, 32 % Salicylsäure und 5 % Citronensäure, letztere an 4 % Chinin und Natrium gebunden. (S. 506—507.)

Leciferrin. In 100 ccm des von der Firma „Galenus" in Frankfurt a. M. vertriebenen Kräftigungsmittels sind enthalten: Alkohol 13,2, Extrakt 22,0, Asche 0,287, Stickstoff 0,026, Zucker 20,84, alkohollösliche Phosphorsäure 0,009725, Gesamtphosphorsäure 0,017, Eisen 0,135 g, spezif. Gewicht 1,0627. (S. 514—515.) *C. Mai.*

F. Zernik und **O. Kuhn:** Untersuchung einiger Spezialitäten. (Apoth.-Ztg. 1908, **23**, 152—153.) — **Mensalin** von Gebr. Patermann in Friedenau, Tabletten von je 0,5 g von weiß-bräunlicher Farbe und Mentholgeruch enthalten je etwa 0,25 g Dimethylphenylpyrazolonsalicylat und 0,025 g Mentholvalerianat. — **Vilja-Crême** von Obermeyer & Co. in Hanau besteht im wesentlichen aus mit Rosmarinöl versetztem wasserhaltigem Wollfett. — **Russisches Sthenosina Orel**, Nerventonikum, bräunliches Pulver, ist ein Gemisch aus stärkehaltiger Pasta Guarana und glycerinphosphorsaurem Kalk mit Rohrzucker. — **Paidol in Säckchen**, Kindernährmittel, ist zerkleinertes Cerealienmehl. *C. Mai.*

F. Zernik und **O. Kuhn:** Untersuchung einiger Spezialitäten. (Apoth.-Ztg. 1908, **23**, 506.) — **Dr. Bamberger's Lupina-Pulver** enthält 36,6 % Asche mit 30,24 % Magensia; starkwirkende Stoffe waren nicht nachweißbar. — **Spermacid**, antikonzeptionelles Mittel von O. Braemer, Berlin, ist ein in Pastillenform gebrachtes,

mit Citronellöl parfümiertes Gemisch aus borsaurem und kohlensaurem Natrium, Weinsäure und Talkum. — **Cholelysin** von J. E. Stroschein, Berlin enthielt: Wasser 6,81, Asche 13,49, darin Natrium 5,88, Eisen 0,03, organische Stoffe 79,7, darin Fettsäuren 61,04, Stickstoff 2,06%. *C. Mai.*

H. Schlegel: Rabin. (Bericht der Untersuchungsanstalt Nürnberg 1906, 51.) — Ein so bezeichnetes Enthaarungsmittel bestand aus einem parfümierten Gemenge von Fettsubstanzen mit Calciumsulfid. *C. Mai.*

Hoffmann: Goetz' Hustentropfen. (Apoth.-Ztg. 1908, **23**, 233—234.) — Die von der Drogerie Goetz in Görlitz als „Destillat" feilgebotenen Hustentropfen, eine farblose, klare Flüssigkeit enthalten neben 43,71% Alkohol und Glycerin 0,183 g Morphinchlorhydrat. *C. Mai.*

Matthes: Über Energy. (Pharm. Ztg. 1908, **53**, 380—381.) — Das von der Firma A. Winther & Co. in Lörrach vertriebene Präparat, eine dickflüssige honigartige Masse ist anscheinend eine Mischung einer honigähnlichen Substanz mit Ameisensäure und dem Nervensalz II der gleichen Firma. Aschengehalt 2,47%. *C. Mai.*

P. Kulisch: Geheimmittel. (Bericht der landwirtschaftlichen Versuchsstation Colmar i. E. 1904—1906, 38.) — **Ferment de raisin**, ein von dem Institut La Claire in Locle vertriebenes Heilmittel gegen Verdauungsstörungen bestand aus einer Reinhefenkultur mit einem sterilisierten, gesäuerten Malzauszug. *C. Mai.*

Untersuchung ausländischer Spezialitäten. (Pharm. Ztg. 1907, **52**, 1002—1004.) — Eine Zusammenstellung der von den amtlichen Zollstellen ausgeführten Untersuchungen von Geheimmitteln, Nährmitteln, technischen und kosmetischen Spezialitäten, die nach dem Zolltarif mit einem Zollsatz von 500 M. für den Doppelzentner belegt sind. *C. Mai.*

S. Rabow: Übersicht der im Laufe des Jahres 1906 bekannt gewordenen therapeutischen Neuheiten, einschließlich der Spezialitäten und Geheimmittel. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 155—158, 172—173, 203—204 u. 265—268.)

S. Rabow: Übersicht der im Laufe des Jahres 1907 bekannt gewordenen therapeutischen Neuheiten, einschließlich der Spezialitäten und Geheimmittel. (Chem.-Ztg. 1908, **32**, 309—311, 330—331, 346 u. 366—368.)

Gesetze, Gesetz-Entwürfe, Verordnungen u. s. w., Gerichts-Entscheidungen.

Honig.

Deutsches Reich. Rechtsprechung. Urteil des Reichsgerichts, betr. Honig. $1 D \frac{1012 \; 1907}{VIII \; 717 \; 08.}$ (Nach einer Abschrift des Urteils.) — In der Strafsache gegen den Obstweinkelterer und Imker R. zu G. wegen Betrugs u. a. hat das Reichsgericht, Erster Strafsenat, in der Sitzung vom 30. März 1908 auf die Revisionen des Staatsanwalts und des Angeklagten nach mündlicher Verhandlung für Recht erkannt: Die Revisionen gegen das Urteil des Kgl. Bayer. Landgerichts Straubing vom 19. Oktober 1907 werden mit der Maßgabe verworfen, daß in seinem entscheidenden Teil an die Stelle der Worte „Vergehen wider das Nahrungsmittelgesetz § 10 No. 2 daselbst" die Worte treten „Vergehen wider das Nahrungsmittelgesetz nach § 10 No. 1 und 2 daselbst". Dem Angeklagten werden die Kosten seines Rechtsmittels auferlegt, während die des staatsanwaltschaftlichen der Kgl. Bayr. Staatskasse zur Last fallen.

Gründe: I. Dem staatsanwaltschaftlichen Rechtsmittel war in einem verhältnismäßig

nebensächlichen Punkte (Ziffer 1) stattzugeben, im übrigen aber — entsprechend dem Antrag des Oberreichsanwalts — der Erfolg zu versagen.

1. Die Gründe zu dem angefochtenen Urteil weisen dem Angeklagten (unter VII) auf ausreichender tatsächlicher Unterlage und ohne Rechtsirrtum nach, daß er zum Zwecke der Täuschung im Handel und Verkehr dem Erträgnisse seiner Bienenzucht 1—3% Zuckerlösung beigesetzt und wissentlich die Mischung unter Verschweigung dieses Umstandes verkauft oder als „Honig Prima Qualität" und „reinen Honig" feilgehalten hat. Sie verkennen auch nicht, daß hiermit sämtliche Tatbestandsmerkmale sowohl von No. 1 als auch von No. 2 in § 10 des Gesetzes, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln etc. vom 14. Mai 1879, (Reichsgesetzblatt S. 145) erschöpft sind, halten jedoch im Hinblick auf ein früheres reichsgerichtliches Erkenntnis (Entscheidungen des Reichsgerichts in Strafsachen Band 25 S. 101) nur No. 2 für anwendbar, weil das Verfälschen einerseits, das Feilhalten und der Verkauf andrerseits einem einheitlichen vorgefaßten Vorsatz entsprungen seien, somit das Verfälschen nur den ersten, nicht selbständigen Abschnitt der beabsichtigten einheitlichen, erst mit dem Feilhalten oder dem Verkaufe sich vollendenden Handlung gebildet habe. Diese Erwägung mag an sich zutreffen, rechtfertigt aber nicht den daraus gezogenen Schluß. Durch die Einheitlichkeit des Vorsatzes und den engen Zusammenhang zwischen Verfälschen und Feilhalten oder Verkauf wird nicht etwa die Anwendbarkeit von § 10 No. 1 überhaupt ausgeschaltet, sondern nur die Annahme zweier selbständiger Handlungen im Sinne von § 74 des Strafgesetzbuchs abgeschnitten. Anders ist auch das angezogene reichsgerichtliche Erkenntnis nicht gemeint und angesichts älterer Entscheidungen (Entscheidungen wie oben Band 3, S. 229 [271], Band 11, S. 355 [357, 359]) nicht zu verstehen. (Urteil des V. Strafsenats vom 8. Juni 1906 gegen Michels V 175/06.) Deshalb bemängelt der Staatsanwalt mit Recht, daß das angefochtene Urteil den Angeklagten nicht aus § 10 No. 1 des Nahrungsmittelgesetzes zur Verantwortung zieht. Da es aber den Angeklagten neben dem Vergehen aus § 10 No. 2 desselben Gesetzes ein damit rechtlich zusammenfließendes Vergehen des Betrugs zur Last legt und unter Beachtung seiner gesamten Tätigkeit die Strafe gegen ihn nach § 73 des Strafgesetzbuchs aus § 263 des Strafgesetzbuchs bemißt, zeigt sich die Möglichkeit ausgeschlossen, daß durch den dargelegten Rechtsverstoß das Strafmaß beeinflußt wäre. Deshalb genügt eine ohne Zurückweisung an die Vorinstanz ausführbare Berichtigung des Schuldausspruchs im Urteilssatze.

2. Wie die Urteilsgründe (unter VI) für bewiesen erklären, hat der Angeklagte in der Absicht, seine „Honigernte" zu vergrößern und das so gewonnene Erzeugnis durch Kauf (richtiger Verkauf) und Tausch in Verkehr zu bringen, — also zum Zwecke der Täuschung im Handel und Verkehr — seine Bienenvölker fortgesetzt mit Zuckerlösung gefüttert, hierdurch in der Tat eine auffallend große Ernte erzielt und die so gewonnene Ausbeute — nach Beimischung von Zucker, was hier vorerst nicht weiter in Betracht kommt — unter Verschweigung der stattgehabten Zuckerfütterung verkauft und als „Honig Prima Qualität" und „reinen Honig" feilgehalten. Hierin sieht nach den Urteilsgründen (unter VII, VIII) die Strafkammer bloß die Tatbestandsmerkmale des (teilweise nur versuchten) Betrugs, nicht aber die des § 10 No. 1 oder 2 des Nahrungsmittelgesetzes. Nach Auffassung des Staatsanwalts beruht die Ablehnung beider rechtlicher Gesichtspunkte auf Rechtsirrtum. Doch kann ihm nicht beigepflichtet werden. Da gegebenenfalls die Voraussetzungen für die Anwendbarkeit von No. 2 wegfallen, wenn die in No. 1 verlangten nicht gegeben sind, und da in dieser Richtung die übrigen Tatbestandsmerkmale unzweifelhaft zutreffen würden, so bedarf einer Untersuchung nur, ob das Verhalten des Angeklagten ein „Nachmachen" oder ein „Verfälschen" in sich schließt. „Nachmachen" bedeutet Herstellung (Anfertigung) einer Sache in der Weise und zu dem Zweck, daß sie eine andere Sache zu sein scheint, und bei Nahrungs- oder Genußmitteln die Herstellung eines Erzeugnisses, welches einem bereits bekannten Nahrungs- oder Genußmittel in der äußeren Erscheinungsform ähnlich, aber nach Wesen und Gehalt nicht gleichwertig ist. (Entscheidungen wie oben Bd. 4, S. 434 [435], Bd. 14, S. 428 [432], Bd. 19, S. 151 [152]). — Herstellen aber umfaßt alles von Menschen unmittelbar oder mittelbar bewirkte Geschehen, das ohne weiteres oder in fortschreitender Entwickelung ein bestimmtes körperliches Ergebnis zustande bringt. Daß bei der Gewinnung von sogenannten Naturprodukten, d. h. von Erzeugnissen der belebten und der unbelebten Welt, auch die den Vorgang des Entstehens einleitenden und begleitenden Einzelheiten, insbesondere bei Gewinnung tierischer Erzeugnisse die Darreichung von Futter, möglicherweise in das Herstellen eingerechnet werden kann, braucht nicht eingehender dargelegt zu werden; offenbar verschlägt es nichts für die rechtliche Beurteilung, ob der Täter zur Erreichung eines vorgesetzten Zieles die eigene oder fremde Körperkraft, eine künstliche Vorrichtung, die Wirkung eines Naturgesetzes oder die in belebten Wesen sich vollziehende innere Arbeitsleistung benutzt. Hiernach spitzt sich die zur Entscheidung stehende Frage darauf zu, ob die von dem Angeklagten infolge Zuckerfütterung bei seinen Bienenvölkern gewonnene Ausbeute an Süßsaft dem Wesen und Gehalt oder nur dem äußeren Anschein nach „Honig" gewesen ist. Diese Frage gehört an sich dem Gebiete der reinen Tatsachen an, und die Urteilsgründe halten sich, soweit sie zu einer Verneinung der Frage gelangen, frei von Rechtsirrtum und von Verstößen gegen die Denkgesetze

und gegen allgemeine Erfahrungstatsachen. Allerdings wird vielfach, namentlich in Wörterbüchern, der Begriff des Honigs dahin bestimmt, daß er der Stoff oder Saft sei, welchen die Bienen aus den Honiggefäßen (Nektarien) von Blüten sammeln, in ihrem Körper verarbeiten und in ihre Brut- und Vorratszellen entleeren. Indessen will der Hinweis auf das Sammeln aus Blütengefäßen kein wesentliches Begriffsmerkmal an die Hand geben, sondern nur über die regelmäßige und gewöhnlichste Herkunft des Honigs aufklären. In anderen Werken (Amtliches Arzneibuch für das Deutsche Reich, 4. Ausg., S. 239. — Foerster, Enzykl. der Naturw. III. Teil Bd. 4 S. 184. — Grimm, Deutsches Wörterbuch 4. Bd., 2 Abt. Sp. 1786. — Heyne, Deutsches Wörterbuch Bd. 2, Sp. 195. — Weygand, Deutsches Wörterbuch 3. Aufl. Bd. 1 S. 822) findet sich jener Hinweis nicht, und nach den in 12 schweizerischen Kantonen geltenden Verordnungen über den Verkehr mit Honig soll als „Honig" nur das reine, unvermischte, von den Bienen bereitete Naturprodukt gelten. (Denkschrift des Kaiserlichen Gesundheitsamts über den Verkehr mit Honig S. 35 unter a.) Jedenfalls begreift der gemeine Sprachgebrauch unter „Honig" ohne jede Rücksicht auf die Herkunft den süßen Saft, welchen die Bienen als Ergebnis einer eigenartigen, innerhalb ihres Körpers vor sich gehenden Verarbeitung ausscheiden. Daß die Bienen bei der Nahrungsaufnahme sich nicht auf den Besuch von Blüten beschränken, sondern auch an reifem Obst und überhaupt an allem naschen, was süß oder duftig ist, lehrt die jedem zugängliche Beobachtung. In der Nähe von Zuckerfabriken und Läuterungswerken (Raffinerien) suchen sie mit Vorliebe den dort befindlichen Zucker auf (Denkschrift wie oben S. 4. — Brehm, Tierleben, 3. Aufl. Bd. 9 S. 220.) und einzelne Bienenzüchter lehren, daß zu gewissen Jahreszeiten oder unter gewissen Umständen den Bienen Zuckerlösung als Futter nützlich oder sogar unentbehrlich sei. Da die Gewohnheit der Bienen, an allen möglichen Stoffen Nahrung zu suchen, allgemein bekannt ist, erwartet niemand, daß der „Honig" immer und ausschließlich aus Blüten gesammelt sein müsse. Zur Hervorhebung einer bestimmten Herkunft des Honigs dienen eigene Wortgebilde teils allgemeiner Art, wie Blüten-, Heide-, Land-, Waldhonig, teils von engerer Bedeutung, wie Birken-, Buchweizen-, Fenchel-, Kraut-, Linden-, Senf-, Zwiebelhonig. (Denkschrift wie oben Seite 14.) Hieraus folgt, daß dem landläufigen Begriffe des Honigs das Merkmal der Herkunft aus den Honiggefäßen der Blüten nicht innewohnt. Dagegen bedeutet „Kunst-" oder „Zuckerhonig" nicht etwa den durch künstliche Fütterung der Bienen erzielten Süßsaft, sondern ein auf künstlichem Wege, d. h. ohne den Durchgang durch den Bienenleib, geschaffenes, mehr oder wenig honigähnliches Erzeugnis oder eine Mischung von solchem mit reinem, nämlich natürlichem Honig. Nach alledem leiden die Urteilsgründe an keinem inneren Widerspruch, wenn sie den Angeklagten nicht des Nachmachens von Honig schuldig erachten; denn was von seinen Bienen infolge ihrer Fütterung mit Zuckerlösung ausgeschieden worden ist, war nach Wesen und Gehalt in Wirklichkeit „Honig", nicht etwa der bloße Schein davon. — Ebensowenig hat der Angeklagte durch Verfüttern von Zuckerlösung ein Nahrungs- oder Genußmittel verfälscht. Dieser Begriff verlangt entweder, daß eine bereits vorhandene oder in der Entstehung begriffene (Entscheidungen wie oben Band 17, Seite 99 [100]) gute Ware durch Zusetzen (Nichtentfernen) oder durch Entnehmen (Weglassen) von Bestandteilen verschlechtert oder daß einer minder guten Ware durch irgend welche Vorkehrungen der Anschein besserer Beschaffenheit verliehen wird. Beide Arten des Verfälschens setzen die Möglichkeit der Vergleichung mit einer vom Verkehr auf- und angenommenen Grundform voraus, und bei natürlichen Erzeugnissen bietet die Natur selbst den geeigneten Maßstab zur Vergleichung. Entscheidungen wie oben Band 5, Seite 178 [179], Band 14, Seite 428 [430]. Solange sich die Vorgänge des pflanzlichen und des tierischen Lebensganges und allein nach den Gesetzen der Natur abspielen und durch menschliches Zutun, insbesondere durch Darreichung geeigneter oder ungeeigneter, dem natürlichen Bedarf entsprechender oder angemessener Nährstoffe, nur gefördert oder gehemmt werden, bleiben die so entstehenden stofflichen Bildungen und Ausscheidungen immer und notwendig „reine" Naturerzeugnisse, die zwar vom Durchschnitt mehr oder weniger stark abweichen, in ihrem ursprünglichen Zustande aber nie verfälscht sein können. (Entscheidungen wie oben Band 33, Seite 26 [28].) Eine Ausnahme müßte höchstens dann zugestanden werden, wenn es möglich wäre, vermittels besonderer Kunstgriffe die als Entfaltung der Lebenstätigkeit erscheinende Kette von Ursachen und Wirkungen zu durchbrechen, die Richtung der Lebenskraft in neue Bahnen zu drängen und damit durch Störung ihres gesetzmäßigen Verlaufs eine wesentliche Verbildung von stofflichen Bestandteilen oder Ausscheidungen herbeizuführen; dann würde es sich jedoch auch nicht mehr um „Naturprodukte" im eigentlichen, wahren Sinne, sondern um unnatürliche oder gar naturwidrige Erscheinungen, um Zwittergebilde zwischen „Naturprodukten" und künstlichen Erzeugnissen, handeln. Inwieweit eine solche Möglichkeit vom Boden neuzeitlicher Naturerkenntnis aus als bereits vorhanden oder als wenigstens denkbar anzusehen ist, bedarf keiner Erörterung. Für die vorliegende Sache käme nur in Frage, ob überreichliche Fütterung von Bienen mit Zuckerlösung eine Aufnahme fremder Stoffe in den Süßsaft, das Wegbleiben eines begrifflich unentbehrlichen Bestandteils, unzureichende Verarbeitung des gefütterten (krystallinischen Rohr-) Zuckers oder seinen völlig unveränderten Durchgang durch den Bienenleib nach sich ziehen kann. Wenn das eine oder

das andere der Fall wäre, würde das Erzeugnis zwar als körperliche Ausscheidung der Bienen immer noch für „Honig", aber wegen der einschneidenden Abweichung vom „reinen Naturprodukt" für gefälscht erachtet werden müssen. Allein in Anlehnung an ein Sachverständigengutachten stellen die Urteilsgründe fest, daß der von den Bienen aufgeleckte (Rohr-) Zucker in ihrem Körper genau so wie ihre natürlichere Nahrung zu Trauben- und Fruchtzucker (Dextrose und Lävulose) umgewandelt werde, daß die chemische Prüfung keinen wesentlichen Unterschied zwischen dem aus Zuckerlösung und dem aus Blüten gewonnenen Honig ergebe und daß ersterenfalls nur das selbst im besten Honig chemisch nicht nachweisbare „Aroma" fehle. Mit dem urteilsmäßigen Sachverhalt unvereinbar und deshalb nach § 376 der Strafprozeßordnung unbeachtlich ist somit der Einwand des Staatsanwalts, der Angeklagte habe durch seine Zuckerfütterung nichts anderes getan, als wenn er dem bereits ausgeschiedenen Honig Zuckerlösung beigesetzt hätte. Daß der durch Zuckerfütterung entstandene Honig eine chemisch nebensächliche Eigenschaft des Blütenhonigs, den Würzduft, nur in kleinerem Maße aufweist und zugleich einen kleineren Verkehrswert besitzt, als Blütenhonig von durchschnittlicher Güte, fällt für die Frage der Verfälschung nicht ausschlaggebend ins Gewicht, vielmehr erscheint solcher „Zuckerhonig" zwar als geringer, aber doch immer noch als reiner Naturhonig, wie dasselbe auch bei einzelnen Gattungen von Blütenhonig der Fall zu sein pflegt. Beispielsweise ist Rapshonig „manchmal geruchlos", Labiatenhonig „von feinem, aber wenig beständigem Aroma", Spargelhonig geradezu „unangenehm", Kastanienhonig sogar manchmal ekelerregend. (Denkschrift wie oben Seite 14.) Der Würzduft erscheint daher nicht als eine dem Honig in seiner natürlichen Grundform unbedingt innewohnende gute Eigenschaft. Folgerichtig ist dem Angeklagten zutreffend die Herstellung von Honig durch Fütterung seiner Bienen mit Zuckerlösung überhaupt nicht, der Verkauf und das Feilhalten dieses demnächst mit Zucker versetzten Honigs aber nur als Betrug nach § 263 des Strafgesetzbuchs zum strafrechtlichen Verschulden angerechnet worden, und es geht hier die staatsanwaltschaftliche Revision in vollem Umfang fehl.

II. Das Rechtsmittel des Angeklagten wird von dem Verteidiger an erster Stelle darauf gestützt, daß der Eröffnungsbeschluß nur den Honigverkauf an D. in die Anklage einbeziehe, das angefochtene Urteil aber sich auch mit dem Verkauf an V. befasse. Indessen nehmen die Urteilsgründe, ohne daß rechtliche Bedenken beständen, eine einzige, im Rechtssinn einheitliche Tat an, und nach § 263, Abs. 1 der Strafprozeßordnung bildet den Gegenstand der Urteilsfindung die in der Anklage bezeichnete Tat, wie sie sich nach dem Ergebnisse der Verhandlung darstellt. In zweiter Linie rügt der Verteidiger Verletzung von § 263 und von § 43 des Strafgesetzbuchs, weil das Verhalten des Angeklagten gegenüber D. nicht die Annahme eines vollendeten, sondern nur die eines versuchten Betrugs gestatte. Festgestelltermaßen ist aber D. durch Vorspiegelung falscher Tatsachen von dem Angeklagten in Irrtum versetzt, zum Abschluß eines Kaufvertrags bestimmt und auf diese Weise an seinem Vermögen insofern wirklich beschädigt worden, als er eine bare Auslage von 2 M. 50 Pfg. für Fracht gehabt hat, die ihm ohne die Vorspiegelung, den Irrtum und den Vertragsabschluß nicht erwachsen wäre. Demgemäß sind beide Einzelangriffe des Verteidigers unbegründet.

III. Endlich hat die nach § 392, Abs. 2 der Strafprozeßordnung von Amts wegen vorgenommene allgemeine Nachprüfung des landgerichtlichen Urteils keinen dem Angeklagten nachteiligen oder den Staatsanwalt beschwerenden sachlichen Verstoß aufgedeckt. — Hieraus und aus § 505, Abs. 1, Satz 1 der Strafprozeßordnung ergab sich die getroffene Entscheidung.

Berichte über die Tätigkeit von Untersuchungsämtern etc.

Bericht über die Tätigkeit der K. K. landw.-chemischen Versuchsstation und der mit ihr vereinigten K. K. landw.-bakteriologischen und Pflanzenschutzstation in Wien im Jahre 1907. Herausgegeben von **Hofrat Dr. F. W. Dafert**, Direktor der K. K. landw.-chemischen Versuchsstation und **Oberinspektor Karl Kornauth**, Vorsteher der K. K. landw.-bakteriologischen und Pflanzenschutzstation. Sonderabdruck aus der „Zeitschrift für das landwirtschaftliche Versuchswesen in Österreich" 1908. S. 189—278. — An der landw.-chemischen Versuchsstation wurden 34656 Honoraranalysen ausgeführt und zwar 29911 für Landwirtschaft, 4593 für landwirtschaftliche und chemisch-technische Gewerbe und 152 Textilien. Die unter Leitung von A. Devarda stehende Abteilung 3 „Molkerei und Fütterung" erledigte u. a. die Untersuchung von 19210 Milchproben. Der mittlere Durchschnittsfettgehalt der Jahreslieferungen schwankte zwischen 3,34 und 3,98%. — In der von B. Haas geleiteten Abteilung 4 „Weinbau, Kellerwirtschaft" wurden 2258 Proben untersucht, und zwar u. a. 1907 Wein, 42 Most, 22 Fruchtwein, 21 Fruchtsäfte, 5 Bier, 104 Spirituosen, 55 Essig u. s. w. — Die K. K. landw.-bakteriologische und Pflanzenschutzstation, Vorsteher Karl Kornauth,

untersuchte 1445 Proben, und zwar 236 Nahrungs- und Genußmittel, 842 Futtermittel und 367 technische Gegenstände. *C. Mai.*

Bericht des Chemikers der Milch- und Lebensmittel-Abteilung des Staates Minnesota 1907. Aus dem 11. Zweijahresbericht des Bevollmächtigten. Von **Julius Hortvet**, Chemiker. 64 S. 8°. — In der Zeit vom 1. August 1904 bis Ende September 1906 wurden 13044 Proben untersucht, von denen 4583 = 35,1% zu beanstanden waren. Es wurden u. a. untersucht: 1492 Spirituosen (411 beanstandet), 963 Backpulver (347), 53 Butter und Ersatzmittel (23), 185 Frucht- und Gemüsedauerwaren (20), 711 Würzen, Saucen usw. (330), 56 Müllereierzeugnisse (15), 80 Käse (56), 170 Kakaowaren (45), 23 Kaffee- und Ersatzmittel (2), 159 Farben (107), 447 Zuckerbäckereien (204), 1565 Extrakte (643), 406 Fruchtsäfte (95), 92 Honig (4), 520 Marmeladen usw. (188), 447 Schweinefett und Ersatzmittel (82), 56 Leinöl (3), 62 Fleischwaren (3), 992 Milch und Rahm (638), 41 kondensierte Milch (37), 331 alkoholfreie Getränke (138), 80 Olivenöl (17), 96 Senf (15), 365 Limonaden usw. (75), 1007 Gewürze (281), 869 Zucker, Sirup und Melassen (400), 1452 Essig (368) usw. — Branntwein: 220 Proben enthielten Teerfarben, 155 Salicylsäure und 100 Benzoesäure. — Wein: 59 Proben enthielten Teerfarben, 46 Pflanzenfarbstoffe, 44 Salicylsäure, 20 Benzoesäure. — Würzen: 270 Suppenwürzen, Saucen usw. enthielten Teerfarben, 49 Salicylsäure, 517 Natriumbenzoat, 18 Pflanzenfarben und 12 Sulfite. — Fruchtsäfte, Marmeladen usw.: 150 Marmeladen enthielten Stärkesirup, 61 Teerfarben, 12 Salicylsäure, 20 Natriumbenzoat. — Rahm: 12 Proben enthielten zu wenig Fett und waren mit Gelatine und Orlean-Farbstoff versetzt. — Alkoholfreie Getränke: 15 Proben enthielten Salicylsäure, 14 Natriumbenzoat, 128 Teerfarben. *C. Mai.*

XX. Jahresbericht der Bernischen Molkereischule in Rütti-Zollikofen über das Rechnungsjahr 1906 und das Schuljahr 1906—1907. Erstattet an die Aufsichtsbehörden der Anstalt von **Albin Peter**. Zollikofen 1907. Selbstverlag der Molkereischule. 61 S. 8°. — Im Berichtsjahre wurden 1418 Proben Milch von Lieferanten untersucht; es ergaben sich dabei folgende Durchschnittswerte: Für spez. Gewicht 1,0315, Fett 3,69, Trockenmasse 12,54, fettfreie Trockenmasse 8,89, Säuregrad 7,62. — Von den von auswärts eingesandten, der Fälschung verdächtigen 19 Proben mußten 17 wegen Wässerung beanstandet werden. Von den auf Käsereitauglichkeit untersuchten 48 Proben waren 27 zu beanstanden. — Der Bericht enthält Mitteilungen über die Unterrichts-, Betriebs- und wissenschaftliche Tätigkeit des Instituts, auf deren Einzelheiten zu verweisen ist. *C. Mai.*

Bericht über die Tätigkeit der Chemisch-technischen Versuchsstation des Zentralvereines für Rübenzucker-Industrie in der Österr.-Ungar. Monarchie für das Jahr 1906. Von dem Direktor, Regierungsrat **Friedrich Strohmer**, vorgelegt in der Generalversammlung des Zentralvereines für Rübenzucker-Industrie am 21. Mai 1907 zu Wien. 15 S. Gr. 8°. — Im Berichtsjahre wurden 6007 Honoraruntersuchungen erledigt, die 15305 quantitative Einzelbestimmungen und 4620 qualitative Prüfungen erforderten. Es wurden u. a. untersucht: 3928 Roh- und Sandzucker, 564 Melassen und Osmosewässer, 17 Füllmassen, 70 Betriebsspodien, 52 Spodiumabfälle, 287 Rüben, 677 Düngemittel, 109 Futtermittel, 28 Braugersten, 4 Wasser, 17 Nahrungsmittel usw. *C. Mai.*

Freie Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker.

Als Mitglieder wurden bis zum 3. September angemeldet:

1. Dr. Wilhelm Otte, Nahrungsmittelchemiker am Hygienischen Institut in Hamburg. } durch Prof. Dr. Farnsteiner-Hamburg.
2. Dr. Paul Schwenzer, Assistent am Untersuchungsamte in Neuß. } durch Dr. Kraus-Neuß.

Der Geschäftsführer:
C. Mai.

Schluß der Redaktion am 9. September 1908.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck der Kgl. Univ.-Druckerei von H. Stürtz in Würzburg.

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 7. 1. Oktober 1908. 16. Band.

Zum Nachweis der Ameisensäure im Bienenhonig.

Von

Dr. Th. Merl.

Mitteilung aus dem Laboratorium der Kgl. Untersuchungsanstalt zu München.

Bekanntlich hat man die Tatsache, daß zufällig in gewissen Früchten Salicylverbindungen — wenn auch nur in Spuren — schon von Natur aus enthalten sind, dazu benutzt, um daraus eine gewisse Berechtigung für die Verwendung der Salicylsäure als Konservierungsmittel abzuleiten. Für die Ameisensäure, welche bei den „Erhaltungsverfahren" neuerdings mehr und mehr eine Rolle zu spielen scheint, werden ganz analoge Schlüsse gezogen. Hier sucht man die erhobenen Einwände zu entkräften mit dem Hinweise darauf, daß ja auch der reine, unverfälschte Bienenhonig diese Säure — und zwar bis zu 0,21 % — enthalte, also Mengen, denen bereits eine konservierende Wirkung zukäme.

Bezüglich der im Honig natürlich vorkommenden Mengen an Ameisensäure erscheint es nötig, obiger Zahlenangabe das kritische Interesse zuzuwenden, da diese wohl kaum durch einwandfreie Beobachtungen gestützt wird.

K. Farnsteiner[1]) weist in einer unlängst erschienenen Arbeit „Der Ameisensäuregehalt des Honigs" darauf hin, daß bis jetzt zuverlässige Untersuchungen über diesen Gegenstand fehlen und die Möglichkeit nicht ausgeschlossen sei, daß man bisher ein Säuregemisch von zunächst noch unbekannter Zusammensetzung fälschlicherweise als Ameisensäure angesehen bezw. bestimmt habe.

Auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Sendtner hin habe ich mich mit der gleichen Frage bereits vor geraumer Zeit und zwar vor der Veröffentlichung Farnsteiner's beschäftigt. Mit Rücksicht auf letztere will ich über meine bisherigen Beobachtungen kurz berichten.

Vor allem war es mir darum zu tun, die Brauchbarkeit der Verfahren zur Bestimmung der Ameisensäure für den vorliegenden Fall zu prüfen. Für einen einwandfreien Nachweis der Ameisensäure genügt es hier, was auch Farnsteiner betont, nicht, lediglich aus dem Vorhandensein einer mit Wasserdampf flüchtigen uud auf gewisse Metallsalzlösungen reduzierend wirkenden, saueren Substanz auf Ameisensäure zu schließen. Reduktionserscheinung allein als ausschlaggebende Reaktion kann zu Täuschungen führen; so heißt es z. B. in dem „Lehrbuch der Intoxikationen" von R. Kobert (1893, S. 223): „Der Harn zeigt (nach Einverleibung von Ameisensäure — der Verf.) infolge seines Gehaltes an ameisensauren Salzen Reduktionsfähigkeit

¹) Diese Zeitschrift 1908, 15, 598.

für Fehling'sche Lösung ...." In Wirklichkeit wird aber Fehling'sche Kupferlösung von Formiaten überhaupt nicht reduziert.

Zu dem üblichen Verfahren, welches bei der Ameisensäurebestimmung befolgt wird, sei folgendes bemerkt:

I. Isolierung der Säure aus dem Honig.

Um die Säure von den übrigen Honigbestandteilen zu trennen, wird gewöhnlich die Wasserdampfdestillation benutzt. Das sauere Destillat wird neutralisiert und durch Eindampfen konzentriert.

Bei der Neutralisation wird als Indikator anstatt Phenolphthalein zweckmäßig ein im Destillat schwimmendes Stückchen Azolithminpapier benutzt, falls weiterhin die Reduktionsmethode mittels Quecksilberchloridlösung Anwendung finden soll. Phenolphthalein kann nämlich beim Erwärmen mit Quecksilberchloridlösung unlösliche Abscheidungen liefern, welche dann unter Umständen zusammen mit dem ausgeschiedenen Quecksilberchlorür auf's Filter und zur Wägung gelangen, also Fehler bedingen würden.

Ferner habe ich, in gleicher Weise wie Farnsteiner, die Beobachtung gemacht, daß aus einer mit Phosphorsäure angesäuerten Eoniglösung größere Mengen reduzierender Säuren abgeblasen werden als aus der nicht angesäuerten Lösung. Ob diese Erscheinung etwa durch in der Phosphorsäure enthaltene flüchtige Säuren bedingt wird oder auf die Einwirkung der Phosphorsäure auf die Kohlenhydrate zurückzuführen oder durch Salz- bezw. Esterspaltung zu erklären ist, wurde noch nicht festgestellt. Hierüber sollen weitere Versuche Aufschluß geben; desgleichen über die Frage, ob nicht vorteilhaft an Stelle der Wasserdampfdestillation die Flüchtigkeit der Ameisensäure mit Alkoholdämpfen zur Isolierung aus dem Honig benutzt werden kann. Letztere Arbeitsweise, bei welcher auch das sonst oft recht lästige Schäumen ganz vermieden wird, scheint Erfolg zu versprechen.

II. Bestimmung der isolierten Säure.

Was die Bestimmung der Ameisensäure in dem eingeengten Destillat anlangt, so erschien es angezeigt, an Stelle der bisherigen Reduktionsverfahren einen anderen Weg einzuschlagen, der eindeutiger einen Schluß auf das Vorliegen von Ameisensäure zuläßt, d. h. unabhängig macht von der Reduktionseigenschaft, welche ja außer der Ameisensäure auch noch anderen flüchtigen organischen Säuren bezw. saueren Substanzen zukommen kann. Zu diesem Zwecke habe ich die seither bekannt gewordenen diesbezüglichen Bestimmungsmethoden einer vergleichenden Prüfung unterzogen. Es würde zu weit führen, wenn ich an dieser Stelle alle die Gründe anführen wollte, welche die einzelnen, teilweise an sich sehr exakten Verfahren, als für den vorliegenden Zweck unbrauchbar erscheinen ließen. Es möge genügen, darauf hinzuweisen, daß meist die im Destillat enthaltenen Begleitsubstanzen bei den Bestimmungen störend wirkten.

Die Möglichkeit, die Ameisensäure durch Salzbildung, z. B. mittels des Zinksalzes, rein zu gewinnen und so für die Analyse zu fassen, konnte wegen der in Betracht zu ziehenden, nur geringen Säuremengen ernstlich nicht in Frage kommen. Die Überführung von Natriumformiat in das entsprechende Oxalat durch Erhitzen mit 1% Alkali[1]) geht zwar glatt vor sich; bei 290° beginnt die Wasserstoffentwickelung,

[1]) Rudolf Koepp & Co.: D.R.P. No. 161512.

die Masse wird fest und bei etwa 350° ist die Umwandlung vollendet. Bei den relativ kleinen Mengen aber, welche für diese Versuche benutzt werden mußten, war eine quantitative Umsetzung nicht zu erreichen.

Schließlich habe ich ein gasometrisches Verfahren mit bestem Erfolge angewandt, welches von M. Wegner[1]) beschrieben worden ist.

Dieses Verfahren beruht auf der bekannten Tatsache, daß Ameisensäure beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure glatt in Wasser und Kohlenoxyd gespalten wird nach der Gleichung:

$$HCOOH = H_2O + CO.$$

Aus der Menge des durch einen Kohlensäurestrom verdrängten und in einem mit Kalilauge beschickten Azotometer aufgefangenen Kohlenoxydes läßt sich die Menge der Ameisensäure berechnen: 1 ccm (0° + 760 mm) = 1,251 mg Kohlenoxyd entspricht 2,055 mg Ameisensäure,

Man sieht, daß geringe Ameisensäuremengen ein verhältnismäßig großes Volumen Gas liefern, ein wesentliches Moment für die Genauigkeit des Verfahrens. Zahlreiche Versuche ergaben, daß es rasch ausführbar ist und gute Ergebnisse liefert.

Bezüglich der Einzelheiten des Verfahrens kann ich auf die Originalarbeit verweisen; es sei hier nur kurz angeführt, daß ich den von Wegner angegebenen Apparat durch einige zweckmäßig erscheinende, das Prinzip jedoch nicht berührende Abänderungen zu vereinfachen bemüht war. Die Bestimmungen wurden sämtlich mit den völlig eingedampften, überschüssiges Alkali enthaltenden Wasserdampfdestillaten ausgeführt. Das Auftreten von schwefliger Säure, welches öfters beobachtet wurde, wirkt nicht störend, da diese Säure von der Azotometerlauge absorbiert wird.

Was die Anwendbarkeit des genannten Verfahrens für unseren Zweck betrifft, so ist diese natürlich davon abhängig, daß andere, beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure gleichfalls Kohlenoxyd liefernde Körper im Honigdestillate nicht enthalten sind. Über diesen letzten Punkt darf man meines Erachtens beruhigt sein. Von den in Betracht kommenden Säuren könnten unter Umständen nur die salpetrige Säure und die Milchsäure stören, welche letztere von konzentrierter Schwefelsäure zerlegt wird im Sinne der Gleichung:

$$CH_3{}^{-}CH(OH){}^{-}COOH = CH_3{}^{-}COH + H_2O + CO.$$

Die aus den verschiedensten Honigen erhaltenen Destillate waren sämtlich frei von salpetriger Säure; desgleichen konnte in keinem Falle mittels des Uffelmann'schen Eisenchlorid-Carbolsäure-Reagens und des Berg'schen Eisenchlorid-Salzsäure-Reagens die Anwesenheit von Milchsäure festgestellt werden. Nebenbei bemerkt, muß hier die erstere Reaktion in der von H. Füth und G. Lockemann[2]) angegebenen Abänderung ausgeführt werden, da auch Ameisensäure ähnlich reagiert.

Hier möchte ich einschalten, daß selbst unter der Annahme, daß milchsäurehaltiger Bienenhonig vorläge, ein Übergehen der Milchsäure in das Wasserdampfdestillat nicht erfolgen würde. Nach neueren Untersuchungen ist ja die Flüchtigkeit mit Wasserdampf nur bei vorhandenen größeren Milchsäuremengen zu beobachten[3]).

Bei anderen Untersuchungsgegenständen, z. B. bei mit Ameisensäure versetzten

[1]) Zeitschr. analyt. Chem. 1903, 42, 427—431.

[2]) Zentralbl. f. Gynäkologie 1906, 41—43; Chem. Zentralbl. 1906, I, 1452.

[3]) Vergl. G. Quincke: Studien über die Säuren und den Alkohol im Wein und ihre quantitative Bestimmung. — Inaugural-Dissertation. München 1907.

Konserven, die unter Umständen stark milchsäurehaltig sein können, wird man sich dadurch helfen müssen, daß man in der einen Hälfte des Destillates die Gesamtmenge des aus Ameisensäure + Milchsäure erhaltenen Kohlenoxydes bestimmt, in der anderen Hälfte die Milchsäure nach Ulzer und Seidel[1]) mittels 5%-iger Kaliumpermanganatlösung und Ätzkali zu Oxalsäure oxydiert, als Calciumoxyd zur Wägung bringt, die aus der gefundenen Milchsäure sich berechnende Kohlenoxydmenge von der Gesamtkohlenoxydmenge abzieht und die Differenz als ursprünglich vorhandene Ameisensäure in Rechnung setzt.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich auch über eine Verbindung berichten, welche ich gelegentlich der hier besprochenen Untersuchungen herstellte und in der mir zugängigen Literatur noch nicht beschrieben fand.

Wenn man 1 Teil Cumarin und 2 Teile Quecksilberchlorid in etwa 30 vol.-%-igem Alkohol löst und nun nötigenfalls mit Eis kühlt, so fällt eine in prächtigen, nach Cumarin riechenden Nädelchen krystallisierende Doppelverbindung vom Schmelzpunkt 161° aus. Für die Formel $C_9H_6O_2 . HgCl_2$ berechnet sich ein Gehalt an $HgCl_2$ von 64,98%; gefunden wurden durch Quecksilberbestimmung 65,05%.

Da in vorliegender Arbeit, welche noch keineswegs zum Abschluß gelangt ist, zunächst der bei der Ameisensäurebestimmung einzuschlagende Weg geprüft wurde, muß ich mich vorläufig auf Mitteilung einiger Analysen beschränken, welche die Brauchbarkeit des Wegner'schen gasanalytischen Verfahrens dartun sollen.

I. Bestimmung der Ameisensäure als Kohlenoxyd nach Wegner in einer wässerigen Ameisensäurelösung.

a) Eine wässerige, 0,0538 g HCOOH enthaltende Lösung wurde mit überschüssigem Zinkoxyd zur Trockne gebracht und im Wegner'schen Apparat zersetzt. Ergebnis: 24,62 ccm Kohlenoxyd (0° u. 760 mm) = 0,0506 g Ameisensäure.

b) Der genau gleiche Versuch, nur unter Verwendung von überschüssiger Natronlauge als Neutralisationsmittel, ergab 26,21 ccm CO (0° u. 760 mm) = 0,0538 g Ameisensäure.

II. Vergleichende Bestimmungen nach der Reduktions- und Kohlenoxydmethode.

a) Zweimal je 100 g eines selbstbereiteten, ungezuckerten Hagebuttenbreies wurden mit je 0,0207 g Ameisensäure (= 4,5 ccm 1/10 N.-Lauge) versetzt und beide Bestimmungen unter den gleichen Vorbedingungen ausgeführt. Das Ergebnis war folgendes:

Reduktions-Verfahren.	Kohlenoxyd-Verfahren.
1000 ccm Wasserdampfdestillat = 12,2 ccm N.-Lauge (entspr. 0,561 g Ameisensäure) lieferten 0,2060 g Quecksilberchlorür = 0,0200 g Ameisensäure.	1000 ccm Wasserdampfdestillat = 12,53 ccm N.-Lauge (entspr. 0,5760 g Ameisensäure) lieferten: 9,81 ccm Kohlenoxyd (0°; 760 mm) = 0,02015 g Ameisensäure.

b) Zu den folgenden Versuchen wurden je 100 g eines mittels Alkohols konservierten, völlig klaren Himbeerrohsaftes verwendet, welcher voraussichtlich (von der Gärung herrührend) kleine Mengen Ameisensäure enthalten mußte. Das Ergebnis war folgendes:

Reduktions-Verfahren.	Kohlenoxyd-Verfahren.
1500 ccm Wasserdampfdestillat = 3,97 ccm N.-Lauge (entspr. 0,1826 g Ameisensäure) lieferten 0,1088 g Quecksilberchlorür = 0,01063 % Ameisensäure.	1500 ccm Wasserdampfdestillat = 4,0 ccm N.-Lauge (entspr. 0,1840 g Ameisensäure) lieferten 4,88 ccm Kohlenoxyd (0° und 760 mm) = 0,01003 % Ameisensäure.

[1]) Chem.-Ztg. 1897, 22, 204 und Lunge, Untersuchungsmethoden 3, 696.

III. Ein Bienenhonig, welcher in der Tagespresse als „sehr ameisensäurereich" angepriesen wurde, lieferte nach beiden Verfahren folgende Ergebnisse.

Reduktions-Verfahren.

50 g Honig lieferten 1500 ccm Wasserdampfdestillat = 1,6 ccm N.-Lauge (entspr. 0,0736 g Ameisensäure) und 0,2844 g Hg_2Cl_2 = 0,02786 g oder 0,0557 % Ameisensäure.

Kohlenoxyd-Verfahren.

50 g Honig lieferten 1500 ccm Wasserdampfdestillat = 1,8 ccm N.-Lauge (entspr. 0,0828 g Ameisensäure) und 6,34 ccm Kohlenoxyd (0°; 760 mm) = 0,01302 g oder 0,02604 % Ameisensäure.

Die freie Gesamtsäure dieses Honigs erforderte zur Neutralisation 4,4 ccm N.-Lauge (entspr. 0,202 % Ameisensäure).

In gleicher Weise soll nunmehr der Ameisensäuregehalt einer Anzahl von naturreinen Bienenhonigen festgestellt werden.

Hierüber werde ich später berichten.

Nachtrag.

Fernand Repiton empfiehlt in einer kürzlich erschienenen Arbeit[1]) die Verwendung von Fehling'scher Lösung zum Nachweis freier (organischer oder anorganischer) Säuren in organischen Flüssigkeiten. Nach seinen Angaben wird nämlich kochende Fehling'sche Lösung (5 ccm) durch 1 Tropfen einer $^{1}/_{10}$ N.-Lösung von Milchsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Citronensäure, Schwefelsäure teilweise reduziert. Da genauere Mitteilungen über Stärke bezw. Verdünnungsgrad der hierzu benutzten Fehling'schen Lösung fehlen, so habe ich zunächst eine genauere, experimentelle Nachprüfung unterlassen. Daß die unverdünnte Lösung unter den angegebenen Verhältnissen nicht reduziert würde, mußte von vorneherein klar sein.

Nachdem nun in Vorstehendem davon die Rede war, daß Formiate auf alkalische Kupferlösungen keinerlei Reduktionswirkung ausüben, andererseits Repiton durch Zugabe von $^{1}/_{10}$ N.-Ameisensäure Fehling'sche Lösung teilweise reduzieren konnte, so halte ich es für angezeigt, hier darauf hinzuweisen, daß das Zustandekommen der letzteren Reaktion wahrscheinlieh abhängig ist von einer, durch den Säurezusatz erfolgenden, fast völligen Neutralisation des freien Alkalis der entsprechend verdünnten Kupferlösung. Ob dies durch Ameisensäure oder irgend eine andere Säure (Essigsäure, Milchsäure, Schwefelsäure, Salzsäure etc.) geschieht, muß hierbei ganz gleich sein. Bei ungenügender Alkalität scheidet dann die Fehling'sche Lösung in der Kochhitze Kupferoxydul ab. Diese Reduktionserscheinung rührt aber nicht von den durch den Säurezusatz gebildeten Alkalisalzen her, sondern sie tritt bekanntlich ein infolge Mangels an freiem Alkali in der Lösung, ohne daß irgend ein reduzierend wirkender Körper zugegen zu sein braucht[2]).

[1]) Annal. Chim. analyt. appl. 13, 269–270.

[2]) Vgl. auch M. Siegfried und M. Z. Jovitschitsch in Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1897, 30, 2431 u. 3133.

Beitrag zur Kenntnis des Hagebuttenmarks.

Von

Otto Mezger und **Karl Fuchs.**

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Stadt Stuttgart.
(Direktor: Dr. Bujard.)

In Süddeutschland, insbesondere in Württemberg, werden die Früchte der wildwachsenden Rosen (Hagebutten oder Rosenäpfel) zu einer Art Marmelade verarbeitet, dem sogenannten „Hägenmark". In der einschlägigen nahrungsmittelchemischen Literatur ist über dieses Erzeugnis so gut wie nichts zu finden; J. König führt in seiner Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel Analysen halbtrockener ganzer Hagebutten an, während Wittmann[1]) solche von frischen, ganzen Früchten angegeben hat. Bis vor kurzer Zeit wurde das Hagebuttenmark wohl auch ausschliesslich im Kleinbetrieb von den Hausfrauen selbst oder von Kleinhändlerinnen hergestellt. Neuerdings trifft man jedoch bei uns auf den Märkten auch Erzeugnisse aus Fabriken an.

Zur Zeit der Reife der Hagebutten, also im Spätherbst, kann bei uns das ohne Zucker bereitete Mus von den Hausfrauen, die es nicht selbst herstellen wollen, auf jedem Wochenmarkt von Händlerinnen gekauft werden, desgleichen auch die ganzen und die von den Kernen befreiten Früchte.

Im Hinblick auf den bereits erwähnten Mangel an Literatur erscheint es uns angebracht, über die Anatomie der Frucht und die Bereitung des Kompottes einiges vorauszuschicken.

Was zunächst die Frucht selbst anbelangt, so besteht sie bekanntlich aus dem glänzend roten, eiförmigen, außen glatten, innen haarigen, scharlachroten Fruchtboden, in dessen Innerem zahlreiche Früchtchen sitzen. Diese letzteren haben etwa die Größe der Traubenkerne und sind in ein Gewirr von einzelligen, sehr stark verdickten, am Grunde verschmälerten Haaren (vergl. Fig. 9, in etwa 20-facher Vergrößerung), eingebettet.

Der ganze Fruchtkörper besitzt eine Länge von etwa 2 und einen Durchmesser von etwa 1,2 cm. Der Geschmack des von den Kernen befreiten Fruchtbodens ist sauersüß und leicht herb. Der rote Farbstoff desselben geht sowohl in Wasser als auch in Alkohol über. Auf dem Querschnitt durch die Wand des Fruchtbodens (vergl. Fig. 10, in etwa 20-facher Vergrößerung) sieht man in der Mitte ein durchschnittenes Gefäßbündel. Einige der größten Zellen aus der Mitte des Parenchym-Querschnitts bei etwa 140-facher Vergrößerung zeigt Fig. 11. Bei diesen Zellen sind die Wände sehr stark gebaut und farblos; der Zellinhalt dagegen besteht aus rotgefärbten, meist wetzsteinartig geformten Krystallen, manchmal auch aus roten, amorphen Körnchen.

Was die Bereitung des Hägenmarkes anbelangt, so geschieht diese in folgender Weise:

---

[1]) Zeitschr. Landw. Versuchswesen Österreich 1904, 7, 68–74; diese Zeitschrift 1904, 8, 254.

Die Hagebutten werden aufgeschnitten und von den Kernchen und Haaren, soweit dies möglich ist, befreit[1]). Alsdann werden die so vorbereiteten Früchte mit Wein (auf 3 Liter Hagebutten $^1/_2$ Liter Wein) befeuchtet und 4—6 Tage unter öfterem Umrühren an einem kühlen Ort aufgestellt. Bei dem während dieser Zeit vor sich gehenden Gärungsprozesse wird ein Teil des Zuckers zersetzt und es bilden sich je nach der Dauer der Gärung kleinere oder größere Mengen flüchtiger Säuren. Nachdem die Früchte weich geworden sind, treibt man die Masse durch ein feines Drahtsieb, wobei die Hautschichten der Früchte zurückbleiben. Das erhaltene Mark wird alsdann mit gleichen Teilen Zucker verkocht. Statt des Weines kann zum Anfeuchten auch Wasser genommen werden. Bei den hier auf dem Markte angetroffenen Produkten geschieht dies nach den Angaben der Verkäuferinnen regelmäßig (vergl. Tabelle III, No. 1–8).

Wie oben bemerkt, kommen außer dem fertigen Produkte auch die ganzen, sowie die von den Kernen und teilweise von den Haaren befreiten Früchte im Handel vor. Um Anhaltspunkte bezüglich der Ausbeuten an Mark zu bekommen, verarbeiteten wir selbst mehrere Proben dieser entkernten Früchte verschiedener Herkunft und erhielten dabei die nachstehenden Ergebnisse:

Tabelle I.

Herkunft der Hagebutten	Verarbeitet 1 Liter im Gewicht von g	Wasser- bezw. Wein-Zusatz	Zeitdauer der Gärung	Ausbeute an Mark direkt	Ausbeute an Mark nach Abzug des zum Ansatz verwendeten Wassers
Heimsheim	438 g	170 g Wasser	6 Tage	351 g	181 g
Wildberg	440 „	170 „ „	6 „	310 „	140 „
Perouse	448 „	170 „ „	6 „	330 „	160 „
„	448 „	170 „ Wein	6 „	330 „	160 „
Stuttgart	480 „	170 „ Wasser	7 „	310 „	140 „

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, schwankt das Gewicht der frisch vom Markt bezogenen, entkernten Früchte, und besonders die Menge der Ausbeute an Mark ziemlich beträchtlich. Es scheint, daß klimatische und Bodenverhältnisse von Einfluß auf die Güte der Früchte, den Gehalt an Mark und bei letzterem besonders auf den Gehalt an Zucker und Säure sind. Das Gewicht eines Liters der frischen entkernten Früchte schwankte zwischen 438 und 480 g. Die Ausbeute an Mark (nach Abzug des bei dem Ansatz verwendeten Wassers bezw. Weines) wechselte zwischen 140 und 181 g für 1 Liter verarbeiteter entkernter Früchte.

Was die von uns selbst hergestellten Proben anbelangt, so wurden sie teils unter Verwendung von Wasser, teils unter Verwendung von Wein nach dem oben angeführten Verfahren hergestellt. Über die Untersuchung dieser ungezuckerten, selbst hergestellten Markproben gibt Tabelle II Auskunft, während in Tabelle III die Untersuchungsergebnisse von gezuckerten, dem Handel entnommenen Markproben, sowie die von einigen selbst fertiggestellten Marmeladeproben aufgeführt sind.

---

[1]) Die Haare dringen bei dieser Arbeit sehr leicht in die Haut der Hand ein und verursachen unangenehme Entzündungszustände.

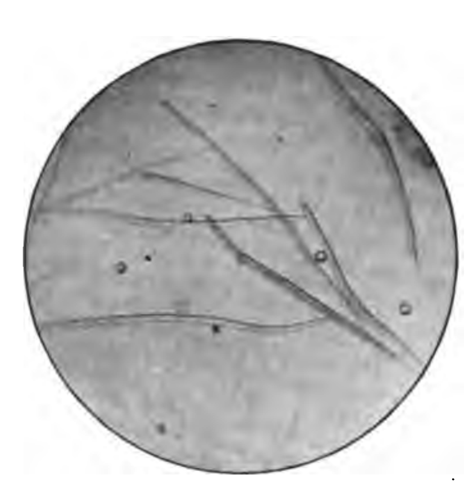


Fig. 9.
Haare aus dem Innern der Hagebutte.
Vergr. 1 : 20.

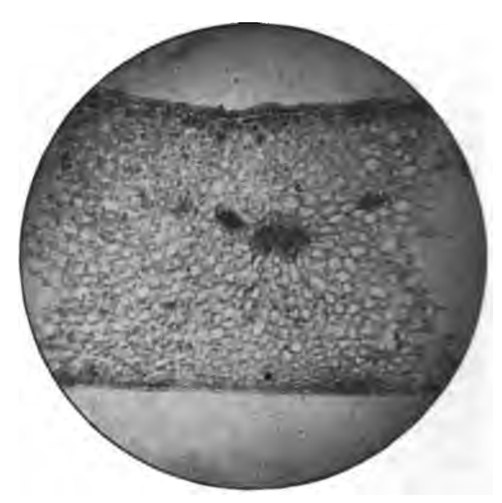


Fig. 10.
Querschnitt durch die Fruchtwand der Hagebutte. — Vergr. 1 : 20.

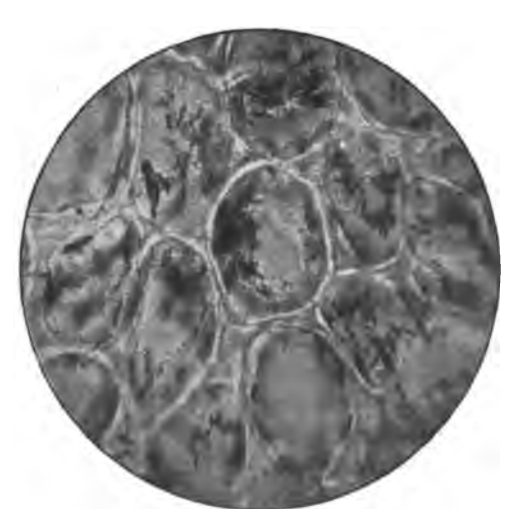


Fig. 11.
Querschnitt durch die Fruchtwand der Hagebutte; stärker vergrößert. — Vergr. 1 : 140.



Fig. 12.
Hagebutten-Marmelade. —
Vergr. 1 : 120.

Tabelle II.

Ungezuckerte, von uns selbst aus den Früchten hergestellte Markproben.

Herkunft der Hagebutten und Art der Bereitung des Marks	Wasser %	Wasserunlösliche Stoffe %	Wasserlöslicher Extrakt %	Gesamt-Zucker %	Invertzucker %	Saccharose %	Wasserlöslicher zuckerfreier Extrakt %	Gesamt-Säure (= Apfelsäure) %	Flüchtige Säure (= Essigsäure) %	Mineralstoffe %	Alkalität der Asche (ccm N.-Alkali)	Mineralstoffe : Alkalität = 1:	Wasserunlösliches : wasserlöslichem zuckerfreiem Extrakt = 1:	Alkalität : Wasserunlöslichem = 1:	Summe der beiden Verhältniszahlen	Polarisation der Lösung 1:10 in 200 mm-Rohr bei 20° (Grade S.-V.)
Heimsheim (mit Wasser)	81,65	5,20	13,15	3,82	2,52	1,30	9,33	1,25	0,03	1,22	14,21	11,65	1,79	0,36	2,15	—0,15°
Wildberg (mit Wasser)	77,25	6,01	16,74	4,92	2,82	2,10	11,82	1,66	0,02	1,21	14,90	12,31	1,96	0,40	2,36	—0,20°
Perouse (mit Wasser)	79,05	6,60	14,35	3,84	2,63	1,21	10,51	1,62	0,02	1,24	14,80	11,92	1,59	0,44	2,03	—0,20°
Perouse (mit Wein)	79,20	6,62	15,18	4,16	2,41	1,75	11,02	1,83	0,03	1,32	15,96	12,00	1,66	0,44	2,03	—0,20°
Garten Stuttgarts (mit Wasser)	73,52	7,68	18,80	5,43	2,82	2,61	13,37	2,05	0,03	1,55	18,20	11,75	1,74	0,42	2,16	—0,30°

Tabelle III.

1. Fertige, aber noch nicht mit Zucker eingekochte Markproben des Handels.

No.	Wasser %	Wasserunlösliche Stoffe %	Wasserlöslicher Extrakt %	Gesamt-Zucker %	Invertzucker %	Saccharose %	Wasserlöslicher zuckerfreier Extrakt %	Gesamt-Säure (= Apfelsäure) %	Flüchtige Säure (= Essigsäure) %	Mineralstoffe %	Alkalität der Asche (ccm N.-Alkali)	Mineralstoffe : Alkalität = 1:	Wasserunlösliches : wasserlöslichem zuckerfreiem Extrakt = 1:	Alkalität : Wasserunlöslichem = 1:	Summe der beiden Verhältniszahlen	Polarisation der Lösung 1:10 im 200 mm-Rohr bei 20° (Grade S.-V.)
1	82,00	5,08	12,92	3,52	1,92	1,60	9,40	1,50	0,07	1,15	14,72	12,80	1,85	0,34	2,19	—0,22°
2	84,87	3,70	11,43	4,25	1,90	2,35	7,18	1,47	0,03	0,98	12,82	13,06	1,94	0,28	2,22	—0,25°
3	84,81	3,75	11,44	4,15	1,90	2,25	7,29	1,48	0,04	0,97	12,53	12,92	1,94	0,30	2,24	—0,25°
4	82,41	4,44	13,15	5,18	2,13	3,05	7,97	1,47	0,12	1,05	13,01	12,39	1,67	0,34	2,01	—0,12°
5	83,27	4,58	12,15	3,08	1,10	1,98	9,07	1,22	0,07	0,96	12,50	13,02	1,98	0,36	2,34	—0,20°
6	82,93	4,10	12,97	4,95	2,11	2,48	8,02	1,48	0,09	0,93	12,42	13,35	1,95	0,33	2,28	—0,30°
7	83,79	4,24	11,97	3,60	1,71	1,89	8,37	1,43	0,08	1,00	13,05	13,05	1,97	0,32	2,29	—0,25°
8	83,53	4,15	12,32	4,12	1,22	2,90	8,20	1,77	0,09	1,02	13,73	13,46	1,99	0,30	2,29	—0,20°

2. Durch Verkochen mit Zucker aus von uns selbst hergestelltem Fruchtmark bereitete Marmeladen

No.	Wasser %	Wasserunlösliche Stoffe %	Wasserlöslicher Extrakt %	Gesamt-Zucker %	Invertzucker %	Saccharose %	Wasserlöslicher zuckerfreier Extrakt %	Gesamt-Säure (= Apfelsäure) %	Flüchtige Säure (= Essigsäure) %	Mineralstoffe %	Alkalität der Asche (ccm N.-Alkali)	Mineralstoffe : Alkalität = 1:	Wasserunlösliches : wasserlöslichem zuckerfreiem Extrakt = 1:	Alkalität : Wasserunlöslichem = 1:	Summe der beiden Verhältniszahlen	Polarisation der Lösung 1:10 im 200 mm-Rohr bei 20° (Grade S.-V.)
5 (Mit Wasser)	35,58	2,30	62,12	57,08	0,72	56,36	5,04	0,55	0,05	0,54	6,97	12,90	2,19	0,32	2,51	—
6 „ „	36,83	2,52	60,65	55,33	0,68	54,65	5,32	0,59	0,05	0,57	7,04	12,35	2,11	0,35	2,46	—
7 (mit Wein)	43,05	2,05	54,90	50,36	0,54	49,82	4,54	0,72	0,06	0,61	7,15	11,75	2,11	0,28	2,39	—

Die Analyse der Mark- und Marmeladenproben wurde nach dem von W. Ludwig[1]) angegebenen Verfahren ausgeführt, und aus diesen analytischen Werten die von Baier

[1]) Diese Zeitschrift 1907, **13**, 5.

und Neumann[1]) für die Beurteilung der Himbeermarmelade vorgeschlagenen Verhältniszahlen in analoger Weise berechnet. Wie aus den Tabellen II und III hervorgeht, schwankt der Gehalt des Markes an wasserlöslichen Bestandteilen, Mineralstoffen etc. sowohl bei selbstbereitetem als auch bei dem Handel fertig entnommenem Mark ziemlich und es lassen sich daher zunächst Grenzzahlen für diese Werte nicht aufstellen. Dagegen muß sich, da der Saft in einem ziemlich konstanten Verhältnis zu den Gewebeteilen der Früchte steht, eine Beziehung zwischen der Menge des Wasserunlöslichen und der des wasserlöslichen zuckerfreien Extraktes sowie zwischen der Alkalität der Mineralbestandteile und dem Wasserunlöslichen berechnen lassen. Außer diesen beiden Verhältniszahlen wurden noch diejenigen der Mineralstoffe zur Alkalität und die Summe der beiden ersteren Werte berechnet.

Wie aus den Tabellen II und III hervorgeht, bewegen sich diese Werte innerhalb verhältnismäßig enger Grenzen.

Die nachfolgende Tabelle IV gibt eine Übersicht über die höchsten und niedrigsten sowie über das Mittel der gefundenen Verhältniszahlen.

Tabelle IV.

Verhältniszahlen	Selbstbereitetes Mark			Handelsware		
	niedrigst	höchst	mittel	niedrigst	höchst	mittel
Mineralstoffe : Alkalität[2]) = 1:	11,65	12,31	11,92	12,39	13,46	13,00
Wasserunlösliches : wasserlöslichem zuckerfreiem Extrakt = 1:	1,66	1,96	1,75	1,67	1,99	1,91
Alkalität : Wasserunlöslichem = 1:	0,36	0,44	0,41	0,28	0,36	0,32
Summe der beiden Verhältniszahlen	2,03	2,36	2,14	2,01	2,34	2,23

Nach der mikroskopischen Untersuchung erwiesen sich sämtliche auf dem Markte fertig gekauften Markproben als frei von fremden Zellen; sie zeigten nur gegenüber den selbstbereiteten Proben teilweise einen etwas hohen Wassergehalt; ausserdem waren zwei von einem auswärtigen, fabrikmäßigen Betrieb herrührende Proben mit Salicylsäure konserviert. Als Verfälschungsmittel für das Mark und besonders für die fertige Marmelade könnten Pflaumenmark und Apfelmark in Betracht kommen. Durch Berechnung der Verhältniszahlen aus den für Pflaumenmark von Woy[3]) und den für Apfelmark von Ludwig[4]) und anderen angegebenen Analysen lässt sich feststellen, daß diese Verhältniszahlen wesentlich von denen des Hägenmarkes abweichen, so daß sich eine solche Verfälschung des letzteren an Hand dieser Zahlen erkennen lassen würde. In einwandfreiester Weise wird jedoch die mikroskopische Untersuchung des Markes fremde Zusätze erkennen lassen.

Bei dem mit Zucker verkochten Hägenmark (vergl. Fig. 12) sind die einzelnen Zellen infolge der kräftigen Bauart der Zellwand fast durchweg wohl erhalten und an

[1]) Diese Zeitschrift 1907, 13, 675.

[2]) Die kleinen Abweichungen bei den Verhältniszahlen der Mineralstoffe zur Alkalität bei dem selbstbereiteten Mark und der Handelsware dürften von der Verwendung von destilliertem Wasser bei der Herstellung des selbstbereiteten Markes herrühren.

[3]) Zeitschr. öffentl. Chem. 1902, 8, 270; diese Zeitschrift 1904, 7, 307.

[4]) Diese Zeitschrift 1907, 13, 5.

ihrem orangerot gefärbten, körnigen Inhalt leicht kenntlich. Charakteristisch sind ferner die bereits eingangs erwähnten, ziemlich oft im Gesichtsfeld auch bei fertiger Hägenmarmelade auftretenden, einzelligen Haare (vergl. Fig. 9 und 12). Was den Zellinhalt anbelangt, so ist er beim verkochten Mark im Gegensatz zu den Zellen der ungekochten Frucht (Fig. 11) nicht mehr krystallinisch, sondern körnig (Fig. 12). Der Querschnitt (Fig. 10 und 11) ist aus einer in Alkohol konservierten Frucht angefertigt.

Die Zellen des gekochten Apfelmarkes übertreffen in ihrer Größe die des Hägenmarkes um das Mehrfache. Ihr Inhalt ist farblos und die Zellwand nicht so kräftig gebaut wie bei den Zellen des Hägenmarkes. In der äußeren Lage des Fruchtfleisches finden sich beim Apfel ferner kleinere, kollenchymatisch verdickte Zellen mit kleinkörniger Stärke.

Beim Pflaumenmus ferner sind die zahlreichen, ziemlich lang gestreckten, in Form und Größe von denjenigen des Hägenmarkes vollkommen verschiedenen Zellen charakteristisch. Ihr Inhalt ist farblos und die Zellwand viel dünner als bei den Zellen des Hägenmarkes.

Der Wassergehalt des Brotes.

Von

Otto Mezger.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Stadt Stuttgart.
(Direktor: Dr. Bujard.)

Die in hiesiger Stadt über den Verkehr mit Brot bisher geltenden ortspolizeilichen Vorschriften enthalten hinsichtlich des zulässigen Wassergehaltes folgende Bestimmung:

„Die Krume (die inneren weichen Teile) von gut ausgebackenem, vollkommen erkaltetem weißem Brot darf nicht über 45%, von schwarzem Brot nicht über 48% Wasser enthalten".

Es sind dies die sogenannten Pariser Zahlen aus dem alten Werke „Gewerbechemie" von Payen, welche von dort in die Verfügung des Kgl. württembergischen Ministeriums des Innern, betreffend die polizeiliche Aufsicht über den Verkehr mit Brot vom 16. Januar 1877, und von da in die ortspolizeilichen Vorschriften übernommen wurden. In diesen blieb die Bestimmung auch bei verschiedenen Revisionen; von seiten der Bäcker wurde auch kein Versuch gemacht, eine Änderung der bestehenden Vorschriften in diesem Punkte herbeizuführen. Wenn man sich in der einschlägigen Literatur über den Wassergehalt des Brotes umsieht, so findet man meistens nur Angaben über den Wassergehalt von Brot im allgemeinen, seltener ist direkt von dem Wassergehalt der Krume die Rede. Daß aber die Beschaffenheit dieses Teiles der Brote für die Entscheidung der Frage, ob sie als ausgebacken anzusehen sind, am wichtigsten ist, liegt auf der Hand; denn die Rinde (Kruste) wird immer gut ausgebacken sein, auch wenn dies bei den inneren weichen Teilen (Krume) nicht der Fall ist. Schon seit Jahren beobachteten wir in Einzelfällen Überschreitungen obiger Grenzzahlen, häufig ohne daß die Beschaffenheit der Krume selbst den Eindruck erweckte, als ob das Brot nicht gut ausgebacken worden wäre.

Es erschien daher längst wünschenswert, hier einmal durch eine größere Anzahl von Wasser-Bestimmungen die nötigen Grundlagen zu schaffen.

Nachdem nun neuerdings die hiesige Bäckerinnung eine Eingabe zwecks Änderung der bestehenden Vorschriften gemacht hatte und man auch ohnedies deren Neubearbeitung erwog, wurde von seiten unseres Institutes eine größere Reihe von Wasserbestimmungen in der Krume frisch gebackenen Schwarz- und Weißbrotes, das meist noch warm ins Laboratorium eingeliefert wurde, vorgenommen. Insgesamt gelangten zur Untersuchung 248 Proben Brot; davon waren 157 Proben Schwarzbrot und 91 Proben Weißbrot.

Bei der Untersuchung wurde das betreffende Brot aufgeschnitten und eine entsprechende Menge (etwa 10 g) der Krume zerkleinert, abgewogen, im Wasserdampftrockenschranke bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und aus dem so ermittelten Gewichtsverlust der prozentuale Wassergehalt der Krume berechnet. Die Ergebnisse der Untersuchungen waren folgende:

1. Schwarzbrot.

Es wurden insgesamt 157 Proben untersucht. Der ermittelte prozentuale Wassergehalt der einzelnen Brotproben schwankte zwischen 43,2 und 50,5 %; die größte Schwankungsdifferenz betrug somit 7,3 %. Die Wassergehalte der einzelnen Proben waren folgende:

Zahl der Proben		Wassergehalt	Zahl der Proben		Wassergehalt
125	3	43,2—44,0 %	32	19	48,1—49,0 %
	6	44,1—45,0 „		12	49,1—50,0 „
	20	45,1—46,0 „		1	50,5 %
	53	46,1—47,0 „			
	43	47,1—48,0 „			

Es entsprachen somit von den untersuchten 157 Proben Schwarzbrot 125 den Vorschriften bezüglich des Wassergehaltes, während 32 Proben ihnen nicht entsprachen.

Von den 125 der Vorschrift entsprechenden Proben zeigten 10 eine mehr oder weniger feuchte bezw. teigige Krume. Ein großer Teil dieser Proben war übrigens hinsichtlich der Beschaffenheit der Krume nach 24 Stunden normal. Von den 32 der Vorschrift nicht entsprechenden Proben zeigten 11 eine bald mehr, bald weniger feuchte bezw. teigige Krume. Ein großer Teil dieser Proben war ebenfalls hinsichtlich der Beschaffenheit der Krume nach 24 Stunden als normal zu bezeichnen.

2. Weissbrot.

Es wurden insgesamt 91 Proben untersucht. Der ermittelte prozentuale Wassergehalt der einzelnen Proben schwankte zwischen 42,6 und 53,6 %; die größte Schwankungsdifferenz betrug somit 11 %. Die Wassergehalte der einzelnen Proben waren folgende:

Zahl der Proben		Wassergehalt	Zahl der Proben		Wassergehalt
22	1	42,6 %	69	34	45,1—46,0 %
	7	43,1—44,0 „		23	46,1—47,0 „
	14	44,1—45,0 „		7	47,1—48,0 „
				4	48,1—49,0 „
				1	53,6 %

Es entsprachen somit von den untersuchten 91 Proben Weißbrot nur 22 den Vorschriften bezüglich des Wassergehaltes, während 69 Proben ihnen nicht entsprachen.

Von diesen 69 Proben zeigten 4 eine mehr oder weniger feuchte bezw. teigige Krume, die jedoch nach 24 Stunden meist eine normale Beschaffenheit aufwies. Bei den der Vorschrift entsprechenden Proben war bei keiner die Krume als besonders feucht oder teigig zu bezeichnen.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Faßt man die Ergebnisse der angestellten Untersuchungen zusammen, so hat sich folgendes ergeben:

1. Beim Schwarzbrot entsprachen etwa $^5/_6$ der untersuchten Proben den ortspolizeilichen Vorschriften, und doch war bei verschiedenen dieser Proben die Krume als etwas teigig zu bezeichnen. Andererseits war nur bei etwa einem Drittel der den ortspolizeilichen Vorschriften nicht entsprechenden Proben die Krume als etwas teigig zu bezeichnen.

2. Beim Weißbrot entsprachen überhaupt nur rund $^1/_4$ aller untersuchten Proben den bestehenden Vorschriften; bei keiner dieser Proben war die Krume als teigig zu bezeichnen gewesen; dagegen entsprachen $^3/_4$ aller untersuchten Proben den Vorschriften überhaupt nicht und nur bei einigen von allen diesen Broten konnte die Beschaffenheit der Krume als etwas teigig bezeichnet werden.

Nach dem Ergebnisse dieser Untersuchungen geht die Beschaffenheit der erkalteten Krume frisch gebackenen Brotes in sehr vielen Fällen nicht mit dem durch die Analyse ermittelten Wassergehalt Hand in Hand.

3. Ferner zeigten eine große Anzahl von Brotproben anfangs eine teigige Krume, die häufig bereits nach 24 Stunden eine normale Beschaffenheit aufwies. Als Ursache für diese Verhältnisse kommen jedenfalls Verschiedenheiten in den Eigenschaften der jeweils zur Verwendung gelangten Mehlsorten in Betracht.

Bei dieser Sachlage haben wir beantragt, den in Betracht kommenden Paragraphen aus den ortspolizeilichen Vorschriften zu streichen und an seiner Stelle lediglich zu verlangen, daß das Brot „in gut ausgebackenem Zustande" feilgehalten bezw. an das Publikum abgegeben werden muß. Hierdurch behalten wir uns die Begutachtung im Einzelfalle vor. Da wir allen Grund haben, anzunehmen, daß auch in anderwärts geltenden Polizeivorschriften gleiche oder ähnliche Bestimmungen enthalten sind, so wollten wir nicht versäumen, die Ergebnisse dieser Untersuchungen weiteren Kreisen bekannt zu geben.

Zur Beurteilung der alkoholfreien Weine.

Von

J. M. Krasser.

Mitteilung aus der Landwirtschaftlich-chemischen Versuchsstation des Landes Vorarlberg in Bregenz a. B.

Auf der 6. Jahresversammlung der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker zu Frankfurt a. M. 1907 hat A. Beythien ein Referat[1]) über die Beurteilung der alkoholfreien Getränke erstattet und in diesem bezüglich der alkoholfreien Weine die Ansicht vertreten, man dürfe diesen gegenüber keinen „rein puristischen Standpunkt einnehmen", sondern müsse den Fabrikanten gewisse Zugeständnisse machen.

Seither wurden jedoch Erzeugnisse auf den Markt gebracht, welche den Widerspruch der amtlichen Nahrungsmittelkontrolle geradezu herausfordern. Leider wurden Analysen derartiger „Weine" noch nicht veröffentlicht; ich wenigstens konnte keine solchen finden, mit Ausnahme jener von O. Mezger[2]), welche jedoch hauptsächlich nur den Alkoholgehalt berücksichtigen. Ich glaube daher allgemeinem Interesse zu begegnen, wenn ich einige von mir ausgeführte Analysen veröffentliche.

Zur Untersuchung lagen mir sechs Sorten „alkoholfreier Weine" vor, deren Etiketten die Aufschriften trugen: „Alkoholfreier Traminer (Kalterer etc.), Vergorener Traubenwein ohne Alkohol; Kohlensäurehaltig, kühl trinken, kühl und liegend aufzubewahren". Sämtliche Proben waren klar und von guter Farbe und zeigten lebhaftes Schäumen. Ihr Geschmack war angenehm süß, erinnerte jedoch keineswegs an das Bouquet von Weinen der angegebenen Provenienz, sondern unterschied sich kaum von dem eines Apfelweines. Die von der Kohlensäure befreiten Proben waren stark sauer und zum Genusse kaum geeignet.

Der analytische Befund, welcher aus der beigegebenen Tabelle (S. 400) ersichtlich ist, scheint mir in mehr als einer Richtung instruktiv zu sein, namentlich aber auch die Notwendigkeit einer Erweiterung der in Frankfurt a. M. aufgestellten Normen darzutun.

Vor allem möchte ich meiner Meinung dahin Ausdruck geben, daß man die Bezeichnung „Alkoholfreie Weine" für sterilisierte Moste nur solange dulden konnte, als das Entalkoholisieren fertiger Weine praktisch noch bedeutungslos war. Heute dagegen, wo schon zahlreiche deutsche und englische Patente diese Aufgabe mit größerem oder geringerem Erfolge zu lösen versuchten, erscheint es geboten — und nicht zuletzt auch im Interesse des jungen Industriezweiges — von neuem die Forderung zu erheben, daß sterilisierte Moste im Handel als das bezeichnet werden mögen, was sie tatsächlich sind: „Traubensaft" oder „Traubenmost", und daß die Bezeichnung „Alkoholfreier Wein" ausschließlich nur auf entalkoholisierte Traubenweine angewendet werden dürfe. Dies wäre ein Schutz der höherwertigen „Weine" gegenüber den sterilisierten Mosten, der jedoch nur dann gerechtfertigt ist, wenn auch die Anforderungen, die an die alkoholfreien Weine zu stellen sind, entsprechend erhöht werden.

---

[1]) Diese Zeitschrift 1907, 14, 30.
[2]) Diese Zeitschrift 1908, 15, 15.

In dieser Hinsicht würde ich es nicht für unbillig halten, wenn die alkoholfreien Weine den Bestimmungen des Weingesetzes unterworfen würden. Ich weiß allerdings, daß dann die meisten Weine unserer Gegenden einfach nicht alkoholfrei gemacht werden könnten, weil der Alkoholverlust ihre in der Regel bedeutende Säuremenge nur um so unangenehmer hervortreten lassen und sie zum Genusse einfach untauglich machen würde. Es eignet sich eben nicht jeder Wein zur Weiterverarbeitung, aber daß es möglich ist, ohne künstliche Zusätze gute Erzeugnisse zu erzielen, hat die Erfahrung gelehrt[1]). Unsere vollständig vergorenen Weine werden wohl nie ohne Beeinträchtigung ihrer Genußfähigkeit alkoholfrei gemacht werden können, aber Weine mit unvergorenem Zucker, Südweine oder ganz einfache Muskateller werden sich in der Regel ganz gut zur Herstellung alkoholfreier Weine eignen.

Nicht zuletzt wäre es eine Ungerechtigkeit gegenüber dem Weinhandel, den Verkehr mit Wein strengen gesetzlichen Bestimmungen zu unterwerfen, dagegen auf dem Gebiete der alkoholfreien Weine der Lebensmittelfälschung Tür und Tor zu öffnen. Das konsumierende Publikum kauft die alkoholfreien Weine, besonders jene mit Herkunftsbezeichnung, doch nur in der Meinung, ein reines Naturprodukt zu erhalten, das sich von dem Weine derselben Herkunft lediglich durch seine Alkoholfreiheit und seinen Gehalt an Kohlensäure unterscheidet. Statt dessen wird ihm als „Traminer Rotwein" ein Produkt geboten, das bloß 0,950 g zuckerfreien Extrakt enthält, und ein „Mailberger Weißwein" muß sich eine Verdünnung bis zu einem zuckerfreien Extrakt von 0,911 g gefallen lassen (vergl. die Tabelle). — Derartige Pantschereien, die einen Weinhändler unzweifelhaft mit dem Gesetze in Konflikt bringen würden, können unmöglich den Fabrikanten alkoholfreier Weine nachgesehen werden.

Die von mir untersuchten Weine waren überhaupt nie vollständig vergoren, wie aus der Etikette geschlossen werden sollte; der niederige Glyceringehalt beweist dies; sie haben ferner einen ansehnlichen Zuckerzusatz erhalten und endlich wurden sie gehörig mit Mineralwasser gestreckt, wodurch dem Produkte neben der notwendigen Kohlensäure eine bedeutende Menge von Mineralstoffen einverleibt wurde. Und nun frage ich: Was ist von dem ursprünglichen „Traminer", was von dem früheren „Mailberger" übrig geblieben? Die chemischen Verhältnisse sind vollkommen andere geworden und das Bouquet kann als Kennzeichen überhaupt nicht mehr in Betracht kommen. Ich halte es für verfrüht, die Frage beantworten zu wollen, ob es überhaupt möglich ist, beim Entalkoholisieren eines Weines dessen Bouquet zu erhalten, und ob es daher überhaupt angeht, den alkoholfreien Weinen Herkunftsbezeichnungen beizulegen. Geschieht aber letzteres, so muß verlangt werden, daß die Analysenergebnisse der Durchschnittszusammensetzung der Weine der bezeichneten Herkunft entsprechen.

Die Frage des praktisch zulässigen Alkoholgehaltes alkoholfreier Getränke erscheint im Deutschen Reiche und in der Schweiz durch die beschlossene Duldung von 0,5 Vol.-% Alkohol befriedigend gelöst. In Österreich besteht noch ein Erlaß des K. K. Ministeriums des Innern vom 21. März 1905 zu Recht, der die mit der Handhabung des Lebensmittelgesetzes betrauten Organe anweist, jenen „alkoholfreien" Getränken, welchen infolge ihres tatsächlichen Alkoholgehaltes diese Bezeichnung nicht zukommt, ein besonderes Augenmerk zuzuwenden.

Schließlich möchte ich noch auf die Notwendigkeit der Lösung der Konser-

[1]) Zeitschr. f. d. ges. Kohlensäureindustrie 1908, 14, No. 9 u. 11.

vierungsfrage hinweisen; diesbezüglich kann ich nur den Wunsch aussprechen, daß namentlich die Verwendung von Salicylsäure, die aus verschiedenen Gründen für alkoholfreie Weine allein in Betracht kommt, ehestens gesetzlich geregelt und dadurch der bisherigen Rechtsunsicherheit auf diesem Gebiete abgeholfen werde.

Somit wären unter „alkoholfreien Weinen“ ausschließlich jene Erzeugnisse zu verstehen, welche durch Entgeisten von Naturwein gewonnen wurden und welche im übrigen, mit Ausnahme etwa der Imprägnierung mit Kohlensäure, des Ersatzes des Alkohols durch Wasser und der Anwendung eines Konservierungsmittels (?), den Anforderungen des Weingesetzes genügen. Alle sonstigen Zusätze müßten dem Deklarierungszwange unterliegen.

No.	Bezeichnung der Sorte	Spez. Gewicht	Alkohol		Gramm in 100 ccm										Preis einer ¾ Flasche	
			Gew.-%	Vol.-%	Extrakt	Mineralstoffe	Gesamtsäure (als Weinsäure berechnet)	Flüchtige Säure (als Essigsäure berechnet)	Nichtflüchtige Säure	Glycerin	Weinstein	Invertzucker	Saccharose	Zuckerfreier Extrakt	K.	h.
1	Traminer (rot) .	1,0230	0,37	0,47	6,468	0,174	0,592	0,151	0,403	0,200	0,212	0,998	4,520	0,950	—	80
2	Kalterer (rot) . .	1,0298	0,21	0,27	8,352	0,167	0,555	0,078	0,458	0,227	0,202	0,914	6,370	1,066	—	90
3	Terlaner (weiß) .	1,0263	0,21	0,27	6,772	0,134	0,683	0,062	0,604	0,139	0,263	4,748	0,532	1,492	1	—
4	Mailberger (weiß)	1,0220	0,16	0,20	5,714	0,132	0,660	0,048	0,600	0,100	0,263	4,188	0,615	0,911	1	20
5	Moorer (weiß) .	1,0294	0,21	0,27	8,164	0,162	0,750	0,048	0,690	0,282	0,278	3,056	2,595	2,513	1	20
6	Villanjer (rot) .	1,0273	0,26	0,33	7,876	0,154	0,615	0,048	0,555	0,288	0,188	1,328	4,624	1,924	1	20

Teerfarbstoffe und Konservierungsmittel waren in keiner der Proben vorhanden.

Über eine neue Verfälschung des Fenchels.

Von

Charles Arragon.

Mitteilung aus dem Laboratorium des Verbandes Schweizerischer Konsumvereine in Basel.

Bei der Untersuchung von Warenproben bot sich mir wiederholt die Gelegenheit, eine Fälschung von Fenchelsamen nachzuweisen, die zeigt, wie dreist und raffiniert manche Fälscher ihr Gewerbe betreiben. Der Fenchel hatte bei oberflächlicher Betrachtung ein einheitliches Aussehen; bei genauer Prüfung jedoch ließ sich das Vorhandensein einer verhältnismäßig großen Menge fremder Samen und gelber Steinchen erkennen, die infolge ihrer Farbe, Größe und Form nicht sofort auffielen.

Das sorgfältige Erlesen einer Probe ergab 72,8 % Fenchelkörner, 16,7 % fremde Samen und 10,5 % gelbe Steinchen. Die fremden Samen bestanden zum größten Teile aus havarierten Weizenkörnern mit einigen Mohn- und Wickensamen und vereinzelten Haferkörner vermengt.

Volle und gut entwickelte Weizenkörner wären als solche leicht an ihrer rötlichgelben Farbe und glatten Oberfläche kenntlich gewesen; da diese Körner aber havariert und infolgedessen mißfarbig und zusammengeschrumpft waren, stimmten sie in ihrem Äußeren um so besser mit den übrigen Samen überein. Noch interessanter, aber auch noch mehr zu verurteilen ist die Verfälschung durch die Beimengung der gelben Steinchen. Die einheitliche Größe und Farbe derselben ließ aber auch bald den Verdacht aufkommen, daß keine zufällige Verunreinigung beim Sammeln der Früchte stattgefunden hatte, sondern daß hier ebenfalls eine vorbedachte Fälschung vorliege.

Die eingehendere Untersuchung ergab hierfür einen sicheren Beweis, indem sich zeigte, daß diese Steinchen, welche aus Marmorstückchen bestanden, durch eine Behandlung mit gelbem Eisenocker gefärbt worden waren. Die ursprüngliche weiße Farbe kam durch bloßes Waschen wieder zum Vorschein.

Wie die morphologische Prüfung außerdem zeigte, waren nicht einmal die von den erwähnten Beimengungen befreiten Fenchelsamen einwandfrei. Durch die nach dem Verfahren von Juckenack und Sendtner[1]) vorgenommene Untersuchung ließen sich extrahierte Samen und zudem noch eine Menge Körner nachweisen, die zum Teil gespalten und taub waren. Diese Körner unterschieden sich von den entölten Samen dadurch, daß sie absolut geschmacklos waren und stark vortretende scharfe Rippen hatten. Rippen und Tälchen waren von gleicher strohgelber oder grauer Farbe. Sie zeigten sich indifferent gegen die Alkoholprobe und sanken nicht im Wasser unter. Wie sich bei späteren Versuchen herausstellte, verhalten sich extrahierte, nachträglich geölte und mit Pflanzenlack-Farbstoffen behandelte Samen bei der Wasserprobe gleich wie vollwertige Früchte. Bei der Alkoholprobe färben sich die Tälchen von unreifen Samen zum Teil schwarz, sodaß bei positivem Ergebnisse der Juckenack-Sendtner'schen Probe nicht unbedingt darauf zu schließen ist, daß extrahierte Körner vorliegen. In Verdachtsfällen empfiehlt es sich daher, eine eingehende Prüfung vorzunehmen, sei es mit Hilfe des Mikroskopes oder durch Feststellung der auf chemischem Wege erhaltbaren Werte.

Ein sorgfältiges Auslesen ergab einen Bestand von rund 50% minderwertigen oder ganz wertlosen Fenchelsamen.

Von besonderem Interesse schien es mir noch zu sein, den Versuch zu machen, die erhaltenen Ergebnisse mit denen der chemischen Analyse zu vergleichen. Es wurde bei dieser Untersuchung folgendermaßen verfahren:

I. Bestimmung des wässerigen Extraktes: a) Es wurden 15 g der in einer Reibschale möglichst fein zerriebenen Substanz in einen etwa 300 ccm fassenden Kochkolben mit 150 ccm Wasser eingebracht und der Kolben samt Inhalt gewogen. Nach zweistündigem Stehenlassen wurde der Inhalt des Kolbens zwei weitere Stunden am Rückflusskühler mäßig gekocht, nach dem Erkalten der Wasserverlust ausgeglichen, die Flüssigkeit kräftig umgeschüttelt und filtriert; dann wurden 50 ccm des Filtrates in einer gewogenen Platinschale verdampft und der Rückstand nach zweistündigem Trocknen gewogen.

b) In einer zweiten Probe wurde das spezifische Gewicht des Filtrates pyknometrisch ermittelt und der Extrakt nach Ackermann's Tabelle[2]) abgelesen.

[1]) Diese Zeitschrift 1899, 2, 69 u. 329.

[2]) Schweizerisches Lebensmittelbuch 2. Aufl.

II. Bestimmung des alkoholischen Extraktes: Der Fenchel wurde in derselben Weise wie bei Ia mit Alkohol ausgezogen.

III. Bestimmung des Ätherextraktes: Es wurde das gleiche Verfahren wie bei Ia angewendet, nur mit dem Unterschied, daß die Ätherlösung abpipettiert wurde und zwar in der Weise, daß die Spitze der Pipette bis dicht an den Boden des Kolbens reichte, um ein Eintreten der Körner zu verhindern. Die abgemessene Menge Ätherlösung wurde in einen tarierten Kolben filtriert, um eine etwaige Verunreinigung durch Staub und dergl. zu beseitigen. Die durch die löslichen Bestandteile bewirkte Volumvermehrung wurde bei der Berechnung noch berücksichtigt.

Die Analyse der ausgelesenen gesamten Fenchelkörner zeigte folgendes Ergebnis:

Wässeriger Extrakt	direkt bestimmt	16,5 %
	pyknometrisch bestimmt	16,3 „
Alkoholischer Extrakt		5,6 „
Fett		5,2 „
Ätherische Öle		1,5 „
Gesamtasche		7,4 „
In Salzsäure unlöliche Asche		0,13 „

Diese Ergebnisse waren gegenüber dem Gehalt an ausgelesenen vollwertigen Körnern auffallend hoch, denn sie ließen nach der Zusammenstellung von Juckenack und Sendtner auf einen Gehalt an reiner Ware von 65—70% schließen. Es muß aber berücksichtigt werden, daß unter der Bezeichnung „reine Ware“ eine normale Handelsware verstanden ist, die einen relativ hohen Gehalt (10—15%) an nicht vollwertigen Körnern enthält.

Zum Schlusse wurde noch eine Trennung der tauben bezw. verkümmerten und entölten Körner von den vollwertigen vorgenommen und die letzteren einer nochmaligen abgekürzten Untersuchung unterworfen. Das Untersuchungsergebnis war folgendes:

Asche	7,90 %
Ätherische Öle	3,70 „
Alkoholischer Extrakt	13,88 „

Wir sammeln nach und nach ein wertvolles Material über Ergebnisse von in unserem Laboratorium ausgeführten Untersuchungen von Fenchel verschiedenster Herkunft und werden in einer späteren Abhandlung darüber berichten. Wir haben uns aber schon jetzt überzeugen können, daß die chemische Zusammensetzung von reiner, sog. gekämmter Ware viel stärkeren Schwankungen unterworfen ist, als sie von Juckenack und Sendtner beobachtet worden sind. Diese Tatsache dürfte wohl bereits bekannt sein, denn die Pharmacopoea Helvetica IV gibt beispielsweise schon für den wässerigen Extrakt einen Mindestgehalt von 15% an.

Ein neuer Apparat zur raschen Bestimmung des Wassergehaltes in Butter und Margarine.

Von

A. Wingler und **Jos. von Sury.**

Mitteilung aus dem Chemischen Untersuchungsamte der Stadt Konstanz.

Der von F. W. Nicholls in London zusammengestellte „Sensible-Apparat" besteht im wesentlichen aus einer bis zu 1 mg empfindlichen Wage und einem Mustergewicht und darauf prozentual eingestelltem Gewichtssatz. Eine dem Mustergewicht entsprechende Buttermenge (etwa 11 g) wird in einem dünnwandigen, 200 ccm fassendem Aluminiumtiegel zum Schmelzen gebracht und daraus unter beständigem Schwingen über kleiner Flamme das Wasser vorsichtig abgedunstet. Die zu diesem Zwecke konstruierte Greifzange ist sehr praktisch, da sie an drei Punkten senkrecht zur Tiegelwand anfaßt. Um zu kontrollieren, ob alles Wasser verdampft ist, wird auf das Aluminiumgefäß ein als Deckel geformter Spiegel rasch aufgelegt, an dessen Feuchtigkeitsbeschlag ersehen werden kann, ob und wie lange noch weiter zu erhitzen ist. Bei einiger Übung wird man den richtigen Punkt sehr leicht erkennen.

Nachdem sich der Rückstand abgekühlt, bringt man den Tiegel auf die Wage und muß nun so lange Prozentgewichte auflegen, bis das durch den Feuchtigkeitsverlust gestörte Gleichgewicht wieder hergestellt ist. Man kann also die Prozente des Wassergehaltes direkt ablesen.

Wir geben im folgenden den prozentualen Gehalt an Wasser von fünf aus dem Marktverkehr entnommenen Butterproben. Die erste Reihe zeigt die mit dem „Sensible-Apparat" erhaltenen, die zweite, die nach den „Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln" durch Trocknen mit Bimsstein im Soxhlet'schen Glycerintrockenschrank erzielten Werte.

Wassergehalt, bestimmt	1.	2.	3.	4.	5.
mit dem „Sensible-Apparat"	19,15 %	30,50 %	16,80 %	19,40 %	16,00 %
nach den „Vereinbarungen"	19,05 „	30,28 „	16,66 „	19,34 „	16,13 „

Da die Höchstdifferenz nur 0,22 % beträgt, sind wir, ohne aus den wenigen Beispielen einen vollständig sicheren Schluß ziehen zu wollen, der Ansicht, daß diese Methode sich ihrer Einfachheit und Schnelligkeit wegen bei Massenuntersuchungen zur Ausscheidung der unverdächtigen Proben und überhaupt zur Kontrolle im Butterhandel recht gut eignen dürfte.

Referate.

Butter, Speisefette und Öle.

W. Normann: Versuche zur Molekulargewichtsbestimmung von Ölen und Fetten. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 211—214.) — Die Versuche erstrecken sich auf Olivenöl, Rüböl, Tran, geblasenes Rüböl, Ricinusöl und Dierucin, welches aus Satz von rohem Rüböl gewonnen wurde, in raffiniertem Rüböl dagegen bisher noch nicht beobachtet werden konnte. Auffallend war, daß die Molekulargewichte bei geringer Konzentration erheblich niedriger sind, als die aus den Verseifungszahlen berechneten, daß sie aber dann mit der Konzentration rasch und hoch ansteigen. Die verschiedenen Klassen von Ölen verhalten sich gleichartig. Nur die stark hydroxylhaltigen Öle, Ricinusöl und oxydiertes, sog. geblasenes Rüböl, weichen von den übrigen Ölen ab und verhalten sich umgekehrt wie diese; ihr Molekulargewicht nimmt bei steigender Konzentration ab und erreicht bei Ricinusöl nicht einmal zu Anfang den berechneten Wert. Zur Ausführung der Siedemethode wurde ein Siedegefäß benutzt, auf dessen Boden eine etwa $^{1}/_{2}$ cm hohe Schicht von pfefferkorngroßen Bimssteinkörnern und darauf eine etwa 2 cm hohe Lage von Glasperlen aufgeschichtet war. Die Form des Siedegefäßes ist aus der Abbildung (Fig. 13) ersichtlich. Zum Erhitzen dient ein Wasserbad; es genügt, die zu untersuchenden Öle auf $^{1}/_{100}$ g genau einzuwiegen. Die verschiedenen Öle verhielten sich in siedendem Benzol ganz ähnlich wie in gefrierendem und auch in anderen Lösungsmitteln, wie Äther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, waren zwar die erhaltenen Zahlenwerte andere, aber es ließ sich weder nach der Gefrier- noch nach der Siedemethode das Molekulargewicht der Glyceride bestimmen. Nur durch vergleichende Untersuchung läßt sich zuweilen ein wünschenswerter Aufschluß gewinnen. Will man Polymerisationen auf diesem Wege nachweisen, dann ist es besser zur Abscheidung der Fettsäuren zu greifen. Etwas günstiger scheinen sich in dieser Beziehung die Mineralöle zu verhalten, doch ist noch ein größeres Versuchsmaterial notwendig. Obwohl die Siedemethode vor der Gefriermethode für den vorliegenden Fall den Vorzug hat, das alle Fette damit untersucht werden können, macht sich bei ihr doch ihre Abhängigkeit vom Luftdruck recht störend bemerkbar, was Verf. an verschiedenen Beispielen beweist. *A. Hasterlik.*

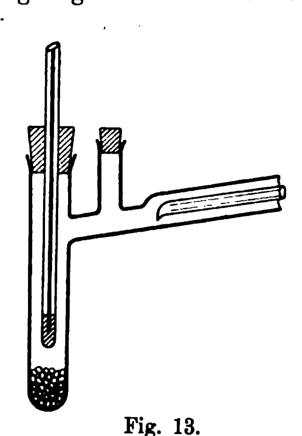


Fig. 13.

C. Schneider: Einiges über die Konstanten animalischer Fette. (Rigasche Ind.-Ztg. 1906, **32**, 140; Chem.-Ztg. 1906, **30**, Rep. 259.) — Nachdem Verf. sich über die „Konstanten" ausgesprochen hat, gibt er eine Tabelle der Ergebnisse der von ihm im Laboratorium der chemischen Versuchsstation des Polytechnikums zu Riga ausgeführten Fettuntersuchungen. Die Daten sind nach der Art der Nahrung der Tiere geordnet. Pflanzenfresser haben durchschnittlich eine niedrigere Jodzahl als die Fleischfresser, Seetiere eine größere als Landtiere. Den interessantesten Versuch bot das Fett von Delphinus tursio. Dem Kopf entnommenes Fett hatte eine Jodzahl von 44,0, dem Rücken entnommenes eine solche von 135,2. Der Verf. weist darauf hin, daß in den Vorschriften für die Jodzahlbestimmung der Oxyation der Fettsäuren bei den verschiedenen Ausführungen zu wenig Rechnung getragen wird, und schlägt vor, das Auswaschen der abgeschiedenen Fettsäuren in geschlossenem Gefäß vorzunehmen und die Jodzahl nach schleunigem Filtrieren sofort zu bestimmen.

A. Hasterlik.

A. Burr: Die Beeinflussung der Qualität der Butter durch die Futtermittel. (Milch.-Ztg. 1907, **36**, 289—290 u. 301—303.) — Infolge der starken Konkurrenz auf dem Buttermarkte und der steigenden Butterzufuhr aus Rußland, Sibirien, Ungarn, Holland u. s. w., werden die Ansprüche der Händler und Konsumenten an die Güte und Feinheit unserer heimischen Butter immer größer, sodaß nur Butter von tadelloser einwandfreier Beschaffenheit einen schnellen und gesicherten Absatz findet, während Sorten mit nur ganz geringen, früher kaum beachteten Fehlern schwer und nur zu bedeutend billigeren Preisen gegenwärtig Absatz finden. Für den Landwirt ist es von Wichtigkeit, daß er über die Wirkungen der Futtermittel auf die erzielte Butter genau unterrichtet ist. Verf. behandelt die Wirkungen des Weideganges, der Wurzelgewächse und der Kraftfuttermittel in ausführlicher Weise und weist darauf hin, daß die Erzeugung einer Butter von vorzüglicher Qualität nur dann möglich ist, wenn Milchproduzent und Meierist Hand in Hand arbeiten. *A. Hasterlick.*

Armin Röhrig: Flüssiges Butterschmalz. (Bericht der Chemischen Untersuchungsanstalt Leipzig 1907, 25—26.) — Eine Schmelzbutter zeigte die auffällige Erscheinung, daß sie selbst bei niedriger Temperatur einen flüssigen Anteil absonderte, der durch die Fugen des Fasses lief. Die Untersuchung ergab:

	Refraktions-		Reichert-Meißl'sche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Polenske-Zahl	Säure-Grade
	Grade	Differenz					
Öliger Teil	46,0	+2,4	33,00	230,2	51,4	3,30	14,0
Fester „	44,2	+0,1	27,78	225,5	39,3	2,65	8,8

Zu rasche Abkühlung des geschmolzenen Butterfettes soll die Ursache dieser Erscheinung sein. *C. Mai.*

Lucien Robin: Nachweis von Butterfälschungen mit Cocosfett und Oleomargarin. (Annal. Chim. analyt. 1907, **12**, 14—15.) — Verf. hat eine neue Butteruntersuchungsmethode veröffentlicht (**Z.** 1907, **14**, 714). Er hat später bemerkt, daß es zweckmäßig ist, auch den Ausdruck $\frac{\text{Verseifungszahl}}{\text{Wasserlöslich}}$ zu berechnen. Dieser Ausdruck ergibt bei Margarine ungefähr die Zahl 1791, bei Cocosfett schwankt er zwischen 129 und 142, bei Butter zwischen 38 und 34,6. Verf. stellt als Grenze für reine Butter die Zahl 39 auf, bemerkt aber, daß diese Grenzzahl nur dann Gültigkeit hat, wenn genau nach seinem Verfahren gearbeitet wird. *J. Tillmans.*

Ferdinand Jean: Studien über die neuen Methoden der Butteranalyse und die Vorschriften zur Beurteilung. (Annal. Chim. analyt. 1907, **12**, 385—390 und 430—434.) — Nach Darlegung der bekannten Schwierigkeiten in der Frage der Butterbeurteilung hinsichtlich einer Verfälschung mit Fremdfetten bespricht Verf. die in den letzten Jahren veröffentlichten neuen Untersuchungsverfahren. Er prüft sie nach durch Anwendung auf Butter, die mit Fremdfettgemischen (Mischung H = Cocosfett, Oleomargarin, Neutral lard, Pflanzenöle; Mischung K = Cocosfett, Karité-Butter, Oleomargarin und Neutral lard) in verschiedenem Prozentsatz versetzt ist. Mit der Methode der Silberzahl von Wijsmann und van Reijst konnte ein Zusatz der beiden Fettmischungen von 10 % zu reiner Butter nicht nachgewiesen werden. Das Verfahren von Muntz und Coudon, das auf der Berechnung des Ausdruckes $\frac{\text{Flüchtige unlösliche Säuren}}{\text{Flüchtige lösliche Säuren}} \times 100$ beruht (**Z.** 1905, **9**, 41), wies dagegen genau die Verfälschung nach. Dagegen zeigt Verf., daß die Methode für den Nachweis derartiger Fremdfette in Schweineschmalz unbrauchbar ist. Die Mougnard'sche Zahl [die im Prinzip mit der bei uns in Deutschland angewandten Polenske'schen Zahl

übereinstimmt — Ref.] gab ebenfalls exakt den Zusatz der cocosfetthaltigen Fremdfettmischungen an. Die Bellier'sche Methode (Z. 1907, **14**, 713), die auf der Bestimmung der Kupferseifen und dem daraus durch Veraschung entstehenden Kupferoxyd beruht, erscheint in der Theorie einfach, rasch und exakt ausführbar; sie bereitet aber in bestimmten Fällen einige Unbequemlichkeiten, die in der schwierigen Filtration und Auswaschung und dem Anhaften der Kupferseifen an den Gefäßwandungen, ferner dem Schmelzen der Seifen beim Trocknen beruhen. Im übrigen fand Verf., daß die Fettsäuren gewisser Butterproben sich scheinbar mit der Kupfersulfatlösung schwer umsetzen und deshalb bei diesen Proben Resultate erhalten werden, die mit der Theorie nicht übereinstimmen. Den Hauptwert der Bellier'schen Methode erblickt Verf. in dem schnellen und einfachen, qualitativen Nachweis von Cocosfett. Im übrigen ist sie zweckmäßiger durch die Robin'sche Methode (Z. 1907, **14**, 714), auf die Verf. später zurückommt, zu ersetzen. *J. Tillmans.*

H. Kreis: Glycerin für analytische Zwecke. (Bericht des Kantonalen chemischen Laboratoriums Basel-Stadt 1907, 52—53.) — In einem Glycerin wurde die Anwesenheit von Glyceriden der flüchtigen Fettsäuren nachgewiesen und deren Gehalt, als Tributyrin berechnet, zu 0,1 % bestimmt. Es gibt im Handel Glycerine, die zwar zur Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl nach dem Glycerin-Natron-Verfahren verwendet werden können, da das filtrierte Destillat bei einem blinden Versuch höchstens 0,1 ccm 1/10 N.-Lauge zur Neutralisation verbraucht, die aber zur Bestimmung der Polenske'schen Zahl nicht brauchbar sind, weil sie in Wasser unlösliche, flüchtige Fettsäuren enthalten. *C. Mai.*

A. Haller: Über die Alkoholyse der Fette. (Compt. rend. 1906, **143**, 657—661.) — Wenn man bei der Verseifung der Fette durch stark verdünnte Säure das Wasser durch Alkohol ersetzt, so geht die Verseifung vor sich wie mit angesäuertem Wasser bei hoher Temperatur, nur mit dem Unterschied, daß die Fettsäuren sich mit dem Alkohol zu Estern verbinden; es findet „Alkoholyse" statt. Alle Glyceride unterliegen der Alkoholyse, diejenigen mit niedrigem Molekulargewicht leichter als die höheren Glyceride, die in Alkohol löslichen Fette leichter als die unlöslichen. Die Alkoholyse wird begünstigt in einem Lösungsmittel des Fettes. Diese Umwandlung der Fette in Glycerin und Ester stellt ein praktisches Mittel dar zur Darstellung von gewissen Estern und ein neues Verfahren zur qualitativen Analyse dieser Körper. Da die Alkoholyse bei verhältnismäßig niedriger Temperatur und mit sehr wenig Säure vorgenommen werden kann, so läßt sie auch die Berücksichtigung der in sehr kleinen Mengen in den natürlichen Fetten enthaltenen Geruchs- und Geschmacksstoffe zu. *G. Sonntag.*

A. Haller und **Youssoufian:** Alkoholyse der Cocosbutter. (Compt. rend. 1906, **143**, 803—806.) — Cocosbutter wurde der Alkoholyse (vergl. das vorstehende Referat) mittels Methyl- und Äthylalkohols bei Gegenwart von Salzsäure und Phenolsulfosäure unterworfen. Verff. bezeichnen diese Alkoholysen als „Methanolyse" und „Äthanolyse". Erstere ergab die Methylester der Capron-, Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin- und Ölsäure, die beiden letzten nur in geringer Menge (etwa 1 %). Buttersäureester konnte nicht nachgewiesen werden. Laurin- und Myristinsäure herrschten vor. Malabar-Cocosbutter und eine aus Manila lieferten dieselben Ester und waren ebenfalls frei von Buttersäure. *G. Sonntag.*

Victor J. Meyer: Über das Baumwollsamenöl. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 793—794.) — A. Haller (vergl. das vorletzte Referat) hat eine Methode zur Erforschung der Zusammensetzung der Öle vorgeschlagen und sich derselben für verschiedene Öle (vergl. das vorhergehende Referat) bereits bedient. Verf. hat nach dieser Methode Baumwollensamenöl untersucht und gefunden, daß es zu etwa 70 % aus

Palmitin besteht. Ausser Ölsäure und Leinölsäure enthält das Baumwollsamenöl nach den Untersuchungen des Verf.'s wahrscheinlich etwas Stearinsäure und Arachinsäure.

A. Hasterlik.

R. Cohn: Die Aussalzung der Cocosfettseifen, ein Mittel zum Nachweis von Cocosfett. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 855—857.) — Cocosfettseifen lassen sich bekanntlich nicht in gleicher Weise wie die übrigen Fettseifen durch Kochsalz aussalzen; diese Erscheinung ist auch bei den aus Palmkernöl hergestellten Seifen zu beobachten. Cocosfett und Palmkernöl sind einander chemisch äusserst ähnlich; sie bestehen aus Gemischen von Triglyceriden der Capron-, Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Ölsäure. Versuche an reinen von der Firma Kahlbaum bezogenen Säuren ergaben, daß die unvollständige Aussalzung der Cocosfett- bezw. Palmkernölseifen bedingt ist durch den ziemlich erheblichen Gehalt dieser Fette an Glyceriden der Capron-, Capryl- und Caprinsäure, und die Angabe von Benedikt, daß die Alkalisalze der Laurinsäure durch Kochsalz sich nur schwer aussalzen lassen und auf den Gehalt an dieser Säure die Nichtaussalzbarkeit der Cocosfett- bezw. Palmkernfettseifen zurückzuführen sei, trifft nicht zu, vielmehr sind die Seifen der Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Ölsäure verhältnismäßig leicht aussalzbar. Nicht leicht aussalzbar sind die Alkalisalze der Buttersäure; ein Zusatz von Salzsäure zu der mit Kochsalz gesättigten Seifenlösung ruft aber keinerlei Trübung hervor, weil die hierdurch freigemachte Buttersäure in der wässerigen Kochsalzlösung leicht löslich ist. In bezug auf die Aussalzbarkeit wurden keinerlei Unterschiede zwischen Natron- und Kaliseifen wahrgenommen. Die unvollständige Aussalzbarkeit der Palmkernfett- und Cocosfettseifen für einen Nachweis dieser Fette in Butter etc. heranzuziehen, lag daher sehr nahe und bildete den Gegenstand einer Reihe von günstig verlaufenen Versuchen. Das Prinzip dieser Versuche ist das folgende: Von dem zur Untersuchung vorliegenden Fette werden einige Gramm geschmolzen, klar filtriert und verseift; die Seife wird in Wasser gelöst und aus dieser Lösung werden die Seifen der hochmolekularen Fettsäuren durch Kochsalz ausgefällt. Versetzt man das Filtrat daraufhin mit Salzsäure, so erhält man nur bei Gegenwart von Cocosfett bezw. Palmkernfett eine milchige Trübung, welche bei längerem Stehen erheblich zunimmt und eine Vermischung mit nur 10 % Palmfett noch deutlich erkennen läßt. Andere Fette außer den Palmfetten geben diese Reaktion, welche auf dem beträchtlichen Gehalt der letzteren an Capron-, Capryl- und Caprinsäure beruht, nicht. Die Ausführung seiner Methode schildert Verf. wie folgt: 5—6 g des geschmolzenen, klar filtrierten Fettes werden auf einer Tarierwage in einem Stehkolben von $^1/_4$ l Inhalt abgewogen mit 10 ccm alkoalkoholischer Kalilauge (70 Vol.-% Alkohol) wie bei der Bestimmung der Reichert-Meißl-Zahl verseift. Der Alkohol wird im siedenden Wasserbade unter Einblasen von Luft vertrieben und die Seife in 100 ccm warmem Wasser gelöst. Nachdem die klare Seifenlösung erkaltet ist, spült man sie in ein Becherglas von etwa 300 ccm Inhalt über, ohne nachzuspülen und fügt unter Umrühren mit einem Glasstab 100 ccm einer kalt gesättigten Kochsalzlösung hinzu; letztere wird durch Auflösen von etwa 400 g Handelskochsalz in 1 l Wasser bereitet. Durch den Kochsalzzusatz werden in beiden Fällen dicke, weiße, krümliche Seifenmassen ausgeschieden; diese werden nach etwa 12—15 Minuten langem Stehen, wobei man öfters mit dem Glasstabe umrührt, mittels der Saugpumpe abgesaugt, bis etwa 90 ccm Filtrat erhalten werden. Bei dem Cocosfett ist dieses Filtrat nicht völlig klar, sondern schwach getrübt und diese Trübung nimmt bei längerem Stehen noch zu. Das Filtrat wird sofort nach dem Absaugen in einem Erlenmeyer-Kolben von $^1/_2$ l Inhalt ohne nachzuspülen übergeführt und mit weiteren 100 ccm der Kochsalzlösung unter Durchschütteln versetzt. Dem klaren Filtrat werden sodann 2 ccm Salzsäure (Spez. Gew. 1,12) zugegeben. Der Salzsäurezusatz ruft in einer Cocosfettseifenlösung eine starke milchige Trübung hervor, die bei längerem Stehen erheblich zunimmt; man beobachtet die Trübungserscheinungen

vorteilhaft auf einer schwarzen Unterlage oder man gießt in ein schmales Becherglas von etwa 10 cm Höhe und legt unter dasselbe ein beschriebenes Blatt Papier. Bei reinem Cocosfett ist man bereits nach einigen Minuten nicht mehr imstande, die Schrift durch die Flüssigkeit hindurch zu lesen; bei Fetten, welche 15 % Cocosfett und weniger enthalten, wird man erst im Verlaufe von etwa einer Stunde nicht mehr die Schriftzüge lesen können. Bei Fetten, welche frei von Palmfetten sind, bleibt die Lösung selbst bei stundenlangem Stehen unverändert klar und durchsichtig. Die bei Gegenwart von Palmfetten eingetretene Trübung bleibt ungefähr einen Tag lang bestehen, alsdann klärt sich die Flüssigkeit wieder auf, indem die in derselben suspendierten Fettsäuren infolge ihres niederen spez. Gewichtes nach oben steigen und sich dort in Tröpfchenform sammeln; die Flüssigkeit zeigt deutlich den unangenehm schweißartigen Geruch dieser Säuren. Über den Nachweis von Palmfetten in Butter wird Verf. noch gesondert berichten. Die Methode versagt bei ranzigen Fetten, wie bei Talg nachgewiesen werden konnte, und es ist anzunehmen, daß beim Ranzigwerden des Talges eine Bildung von Capron-, Capryl- und Caprinsäure erfolgt und daß ihre Bildung auf einem Zerfall der Palmitin-, Stearin- und Ölsäure des Talges in Fettsäuren von niedrigerem Molekulargewicht beruht. Die Aussalzmethode eignet sich auch zum Nachweis von Capron-, Capryl- und Caprinsäure in echtem wie künstlichem Önantäther (Kognaköl). *A. Hasterlik.*

K. Kardaschew: Die aus Cocosfett hergestellten Surrogate der Kuhbutter. (12. Jahresbericht des Moskauer städtischen Sanitäts-Laboratoriums 1906, 151—170.) — Das Cocosfett kommt in Rußland erst seit verhältnismäßig kurzer Zeit unter den verschiedensten Namen (Laktin, Vegetalin, Laureol, Kunerol, Bratin, Kakaolin, Palmin . . .) als Surrogat der Kuh- und Kakaobutter in den Handel. Zwecks Lösung der Frage, wie die Beimengung von Cocosfett zu anderen Ölen ermittelt werden kann, untersuchte Verf. 11 Proben ungereinigtes Cocosfett, 10 Proben gereinigtes Cocosfett, 9 Proben Kakaobutter und 4 Proben Palmöl. Die Ergebnisse waren folgende:

Bezeichnung (Zahl der Proben)		Spezif. Gewicht bei 100°C nach Königs	Schmelzpunkt[1]	Erstarrungspunkt	Erhöhung der Temperatur beim Erstarren	Refraktometerzahl (Zeiß)		Säurezahl	Reichert-Meißl'sche Zahl	Hübl'sche Jodzahl	Köttstorfer'sche Verseifungszahl
						bei 36°	bei 40°				
Ungereinigtes Cocosfett (11)	Niedrigst	0,8650	21,2—23,0	17,1	1,5	36,4	34,4	4,18	7,20	7,17	251,94
	Höchst	0,8670	22,0—24,2	20,5	3,1	37,8	36,0	33,23	9,43	8,45	262,62
Gereinigtes Cocosfett (10)	Niedrigst	0,8665	23,1—24,0	19,4	1,7	37,3	35,4	0,34	5,61	4,60	257,62
	Höchst	0,8675	29,7	25,6	2,6	37,8	35,9	1,53	8,76	8,33	261,81
Kakaobutter (9)	Niedrigst	0,8540	23,4—27,0	19,5	3,7	48,8	46,8	1,92	1,50	32,40	191,96
	Höchst	0,8560	24,5—28,0	20,3	4,4	49,3	47,2	3,75	4,25	35,28	196,66

[1]) Die höhere Zahl gibt die Temperatur an, bei der das Fett vollkommen geschmolzen war.

Verf. führt als ein charakteristisches Merkmal für das Cocosfett an, daß das bei der Bestimmung der Meißl'schen Zahl erhaltene Destillat durch die zahlreichen schwimmenden Teilchen unlöslicher Säuren milchigweiß war. Durch letztere Eigenschaft unterscheidet sich das Cocosfett von allen anderen pflanzlichen und tierischen Fetten, ausser dem Palmkernfette. *A. Rammul.*

J. Heckmann und **A. Lauffs:** Kunstspeisefett Hollandia. (Bericht des Chemischen Untersuchungsamtes Elberfeld 1906, 7.) — Die Untersuchung eines als „Hollandia" bezeichneten und als Buttermischfett angebotenen Fettes ergab:

Butterähnliche Beschaffenheit, Wasser 9,28 %, Casein und Milchzucker vorhanden. Das filtrierte Fett zeigte ein Brechungsvermögen von 48,47 bei 40°, Reichert-Meißl'sche Zahl 1,69, Verseifungszahl 197,4, Jodzahl 55,12, Sesamöl in ganz geringer Menge vorhanden; Baumwollsamenöl fehlte. — Es lag somit Margarine ohne die vorgeschriebene Menge Sesamöl vor, die besonders für Butterfälschungszwecke hergestellt war. *C. Mai.*

H. Kreis: Pflanzenspeisefett Pura. (Bericht des Kantonalen chemischen Laboratoriums Basel-Stadt 1907, 14—15.) — Die Untersuchung ergab: Säuregrad 2,2, spezifisches Gewicht bei 100° 0,8702, Schmelzpunkt 24—25°, Erstarrungspunkt 23°, Refraktion 34, Reichert-Meißl'sche Zahl 7,8, Polenske'sche Zahl 18,0, Jodzahl 8,8, Verseifungszahl 258, keine Farbenreaktion. Das Erzeugnis besitzt also die für gereinigtes Cocosfett bekannte Zusammensetzung, obwohl der Säuregrad ziemlich hoch ist. *C. Mai.*

H. Kreis: Olivenöl. (Bericht des Kantonalen chemischen Laboratoriums Basel-Stadt 1907, 17—18.) — Die Untersuchung eines aus Portugal übersandten Öles ergab: Geruch und Geschmack nach Olivenöl, daneben unangenehm faulig; Säuregrad 10,0, Refraktion 57, spezifisches Gewicht bei 15° 0,9191, Jodzahl 97,2, Thermo-Index nach Tortelli 58, Verdorbenheitsreaktion schwach, Salpetersäurereaktion normal, Reaktion nach Bellier undeutlich, Reaktion nach Baudouin, Soltsien und Halphen negativ. Bei der Elaidinprobe färbte sich das Öl gelb und wurde fest. Beim Schütteln mit Schwefelsäure (75 %) entstand dunkelbraune Färbung. Vielleicht handelt es sich hier um ein Olivenöl, wie sie in Tunis und Marokko vorkommen. — Auffallend hohe Jodzahlen bis 88,4 kamen auch bei anderen Olivenölen mit durchaus normalem Geruch und Geschmack vor, die keinerlei Farbenreaktionen gaben. *C. Mai.*

R. Marcille: Die Jodzahl von Olivenölen. Schwankungen derselben bei tunesischen Ölen. (Annal. Chim. analyt. 1907, **12**, 188—191.) — Alle olivenölerzeugenden Länder besitzen eine große Anzahl von verschiedenen Varietäten von Olivenfrüchten. Tunis zählt ungefähr 80 Varietäten, in Italien wird ihre Zahl auf etwa 300 geschätzt. Für Tunis sind es vor allem die verschiedenen Varietäten, die den Unterschied in der Zusammensetzung des Öles bedingen. Verf. konnte feststellen, daß das Klima, die geographische Lage und die Zusammensetzung des Bodens keinen Einfluß auf die Beschaffenheit der Öle ausüben. Nach der Methode von Wijs erhielt Verf. bei tunesischen Ölen, die er aus Früchten selbst ausgepreßte, folgende Schwankungen der Jodzahlen:

		Jodzahl des Öles	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren
Höchste Jodzahl	Chemlali von Tunis	95,5 (94 nach v. Hübl)	109
	Chétoni „ „	93	106,5
	Chaïbi „ „	92	108
Niedrigste Jodzahl	Chemlali von Djerba	79,9	97

Die höchsten Zahlen wurden nicht nur vereinzelt gefunden, sie bilden vielmehr die Mehrzahl bei den untersuchten Früchten des nördlichen Tunis. Die bisher angenommenen Grenzen für die Jodzahl von Olivenöl müssen demnach für tunesische Öle erhöht werden. *J. Tillmans.*

A. Lauffs und **J. Huismann:** Über den Einfluß der Ranzidität auf die Baudouinsche Sesamölreaktion. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 1023—1025.) — Daß die Baudouin'sche Probe bei Gegenwart von ranzigen Fetten versagt, ist von

verschiedenen Forschern übereinstimmend beobachtet worden, eine Erklärung für diese Erscheinung konnte jedoch bisher nicht gegeben werden. Nach Ansicht der Verff. gelangt man zu einer Erklärung, wenn man sich vergegenwärtigt, daß die Sesamölreaktion nach Baudouin offenbar auf einem Kondensationsvorgange beruht. Unter dem kondensierenden Einflusse der konzentierten Salzsäure, die aber auch durch ein anderes Kondensationsmittel, z. B. Eisessig und verdünnte Schwefelsäure, ersetzt werden kann, treten das sogenannte rote Baudouin'sche Öl im Sesamöl und das Furfurol zu dem bekannten kirschroten Farbstoff zusammen. In Gegenwart von ranzigen Fetten wirken die durch den Ranziditätsprozeß gebildeten aldehyd- uud ketonartigen Körper in der Weise ein, daß sie selbst an die Stelle des Furfurols treten und für sich eine Kondensation mit dem nur in einer bestimmten kleinen Menge im Sesamöl vorhandenen reaktionsfähigen Körper eingehen. Wie Versuche dartaten, entsteht auch hierbei ein rötlicher Farbkörper, der aber weder so intensiv, noch so beständig ist, wie der durch Kondensation des reaktionsfähigen Körpers mit dem Furfurol entstehende. Ferner ergaben diese Versuche, daß bei beiden Reaktionen, nämlich der von Bishop und der von Baudouin, ein und derselbe Körper das wirksame Prinzip bildet und bei seiner Abwesenheit im Sesamöl beide Reaktionen übereinstimmend ausbleiben. Das bei der Schätzungsprobe des Gehaltes an Sesamöl als Verdünnungsmittel verwendete Baumwollsaatöl beteiligt sich insofern an der Reaktion, als es die Kondensation zwischen dem reaktionsfähigen Körper des Sesamöles und den aldehydartigen Körpern im ranzigen Fett bis zu einem gewissen Grade verhindert, sodaß die Baudouin'sche Reaktion mit größerer Vollständigkeit einzutreten vermag. Auf die Bishop'sche Reaktion wirkte der Zusatz von Baumwollsamenöl zum Reaktionsgemische, wie mehrfache Versuche bestätigten, störend. Für praktische Untersuchungszwecke ergibt sich aus dem Vorstehenden die Forderung, zur Prüfung von Butter, Margarine und anderen Fetten oder Fettgemischen auf Sesamöl nach Baudouin nie die reinen ausgeschmolzenen Fette, sondern immer Mischungen dieser mit etwa gleichen Teilen Baumwollsaatöl zu verwenden. Ist ein Farbstoff zugegen, welcher sich mit Salzsäure rot färbt, so hat man die Gemische von Öl und zu prüfendem Fett in zwei Vergleichsproben zunächst mit Salzsäure 1,125, wenn diese den Farbstoff aber nur unvollständig in Lösung bringt, mit rauchender Salzsäure 1,19 auszuziehen und dann der einen Probe die vorgeschriebene Menge Furfurollösung zuzusetzen. Ist Sesamöl vorhanden, dann wird nach dem Schütteln die Färbung beider Vergleichsproben bedeutende Unterschiede in der Farbenstärke aufweisen. *A. Hasterlik.*

K. Kardaschew: Die Halphen'sche Reaktion. (11. Jahresber. des Moskauer städtischen Sanitätslaboratoriums 1905, 122—137.) — Die Halphen'sche Reaktion wird in dem Moskauer städtischen Sanitätslaboratorium in einem 450 bis 500 ccm fassenden Erlenmeyer-Kolben ausgeführt, welcher mit einem Rückflußkühler versehen ist und 1—2 cm tief im Wasserbade steht. Auf Grund seiner Untersuchungen kommt Verf. zu folgenden Schlüssen: Die Halphen'sche Reaktion ist nur dem Baumwollsamenöl eigen, wenn man vom Kapoköl und dem wenig gebräuchlichen Baobaböl, die nach dem Verfahren von M. Milliau vom Baumwollsamenöle unterschieden werden können, absieht. Mittels der Halphen'schen Reaktion kann bei 3—4-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade noch eine 0,25%-ige Beimengung des Baumwollsamenöles nachgewiesen werden. Frisch bereitetes Baumwollsamenöl gibt die Reaktion schneller und stärker, als sehr altes Öl mit hohem Säuregrade. Die entfärbten Öle geben gleichfalls die Reaktion. Längere Einwirkung einer Temperatur über 150° C nimmt dem Baumwollsamenöle die Eigenschaft, die Halphen'sche Reaktion zu geben, ändert aber zugleich auch die physikalischen Eigenschaften des Öles. Eine 10 Minuten lange Einwirkung einer Temperatur von 200—225° C nimmt dem Öle gleichfalls die Eigenschaft, die Halphen'sche Reaktion zu geben, ohne dabei die physikalischen Eigenschaften des Öles in merklicher Weise zu

ändern. Der negative Ausfall der Halphen'schen Reaktion beweist daher nicht immer die Abwesenheit von Baumwollsamenöl, da demselben durch Erwärmen in der oben angegebenen Weise die Reaktionsfähigkeit genommen sein kann. *A. Rammul.*

A. M. Ossendowski: Brechungskoeffizienten einiger Öle und flüssiger Fette der Märkte des fernen Ostens. (Journ. russk. phys.-chim. obschtsch. 1906, **38**, 1079—1080.) — Die Bestimmungen wurden bei 15° ausgeführt. Die Ergebnisse waren folgende:

Ölsorte	Brechungskoeffizient
Cedernnußöl aus Kamtschatka, gereinigt	1,47182
Mohnöl, chinesisches, gereinigt	1,47738
Sesamöl, chinesisches, gereinigt	1,47410
Bohnenöl, südchinesisches (Tuju), gereinigt	1,47561
Bohnenöl, mandschurisches (Lütuju). gereinigt	1,47601
Baumwollsamenöl, südchinesisches, gereinigt	1,47425
Schweinefett, chinesisches, geschmolzen	1,47201
Walfischfett des Ochotskischen Meeres	1,47932
Stockfischfett von der Behrings-Insel	1,48596
Frischer Lebertran aus dem Anadyrskschen Gebiet	1,48400

A. Rammul.

G. Benz: Citropan. (23. Bericht des Untersuchungsamtes Heilbronn 1907, 19.) — Das unter dieser Bezeichnung in den Handel gebrachte Küchenpräparat besaß die Refraktometerzahl 47,7 bei 40° und die Jodzahl 43,4. Es dürfte aus einer gelbgefärbten Mischung von Talg und Citronenschalenöl bestehen. *C. Mai.*

Zucker, Zuckerwaren und künstliche Süßstoffe.

H. Pellet: Über die Schnelligkeit der kalten wässerigen Diffusion für die direkte Zuckerbestimmung in Rüben (Verfahren von H. Pellet). (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1907, **24**, 1625—1627.) — Bei den Versuchen über das Steffen'sche Verfahren in Elsdorf im Dezember 1906 wurden Unterschiede in den Ergebnissen der kalten und der warmen Diffusion beobachtet und darauf zurückgeführt, daß der Brei von der Presse „Sans-Pareille" noch unzerstörte Zellen enthielt, weshalb die Diffusion nicht „augenblicklich" erfolgen konnte. Verf. hat nun durch neue Versuche festgestellt, daß die Diffusion des Breies dieser Presse, der allerdings noch unversehrte Zellen enthält, doch in sehr kurzer Zeit (etwa $^3/_4$ Minuten) vollständig beendigt ist. *G. Sonntag.*

L. Pellet und **P. Métillon:** Über die kalte alkoholische Digestion und die Fällung der Pektinstoffe der Rübe. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1907, **24**, 1528—1530.) — Erneute Versuche über die Fällung der Pektinstoffe mittels Bleiessigs führten zu dem Schluß, daß die in den Rüben vorhandenen oder sich bei der wässerigen Digestion bildenden Pektinstoffe durch eine ausreichende Menge Bleiessig vollständig ausgefällt werden und daß Alkohol die Wirkung des Bleiessigs zum Teil ersetzt; deshalb muß man bei alkoholischer Flüssigkeit die Bleiessigmenge vermindern. Bei hohem Alkoholgehalt ist zu berücksichtigen, daß der Zucker dann schwer löslich wird und namentlich bei einem Überschuß von Bleiessig niedergeschlagen werden kann. *G. Sonntag.*

J. Duschki: Hydrosulfit und seine Anwendung in der Zuckerfabrik. (Westnik sacharnoi promyschl. 1907, 8, No. 1—4.) — Verf. arbeitete mit dem vom Moskauer Vertreter der Badischen Anilin- und Sodafabrik bezogenen Hydrosulfit BASF. Die Versuche ergaben, daß das Hydrosulfit wohl bis zu einem gewissen Grade die Zuckerrübenprodukte zu entfärben vermag. Für den Entfärbungs-

grad existiert jedoch eine bestimmte Grenze, über welche hinaus das Produkt selbst durch große Mengen Hydrosulfit nicht mehr entfärbt werden kann. Die Entfärbung geht besser bei alkalischer als bei saurer Reaktion vor sich, was zur Verhütung einer Inversion der Saccharose sehr wichtig ist. Die Viskosität des Zuckersirups wird durch die Hydrosulfitbehandlung nicht verändert. Die hinzuzufügende Menge des Hydrosulfits muß in jedem einzelnen Falle durch Versuche festgestellt werden, da die verschiedenen Farbstoffe in den Rübenzuckerprodukten nicht gleich empfindlich gegen Hydrosulfit sind. Ein Teil des Entfärbungseffektes geht leider später wieder verloren — das Produkt wird beim Stehen an der Luft wieder etwas dunkler — so dass der Erfolg, nach Ansicht des Verf.'s, nicht die verhältnismäßig hohen Kosten rechtfertigt. Der geringe Entfärbungseffekt, welcher auf der Macharinezk'schen Zuckerfabrik erzielt wurde, veranlaßte dieselbe, die Hydrosulfitbehandlung, die etwa 2.5 Kopeken für 1 Pud Zucker = etwa 3,24 M. für 1 t Rübenzucker kostete, fallen zu lassen. *A. Rammul.*

H. Pellet: Über den Nichteinfluß der Verdünnung auf die Polarisation von Flüssigkeiten aus der Rohrzuckerfabrikation. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Dist. 1907, **24**, 1627—1629.) — Verf. hat die Befunde N. Deer's, wonach die Polarisation der zuckerhaltigen Flüssigkeiten mit der Verdünnung zunimmt, nachgeprüft und kommt zu dem Schluß, daß sie nicht ganz exakt seien; sie zeigen nur, daß bei Anwendung der Scheibler'schen Methode für die Ermittelung des Einflusses des Bleiniederschlages der Einfluß der Verdünnung in Rechnung gezogen werden muß. *G. Sonntag.*

H. Pellet: Über den Nichteinfluß des Bleiniederschlages bei der Analyse von Produkten der Rohr- und Rübenzuckerfabrikation. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1907, **24**, 1630—1633.) — Es besteht jetzt wohl die übereinstimmende Meinung, daß der in einer mehr oder weniger unreinen Zuckerlösung erzeugte Bleiniederschlag den Polarisationswert nicht erhöht, und es ist anzunehmen, daß von dem Niederschlag eine gewisse Menge Zucker mit niedergerissen wird, die dem durch das Volumen des Bleiniederschlages verursachten Plus fast genau entspricht. Gegenüber der von Sachs und Debarbieri gegebenen Erklärung, wonach das durch doppelte Umsetzung entstehende Kaliumacetat die Polarisation vermindern soll, hat Verf. durch Versuche festgestellt, daß Kaliumacetat die Polarisation einer Zuckerlösung nicht beeinflußt. Auch weitere Versuche mit Zuckerlösungen, in denen er verschiedene Bleiniederschläge, namentlich auch mit Sulfaten, entstehen ließ, haben keinen Einfluß auf die Polarisation erkennen lassen. *G. Sonntag.*

H. Pellet: Das Ultramarin. — Blauer Zucker. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1907, **24**, 1527—1528.) — Beim Bläuen des Zuckers kommt es vor, daß unter ganz gleichen Bedingungen ein Zucker sich viel stärker färbt als ein anderer mit derselben Menge Ultramarin. In einem Falle fand Verf. bei dem stark gefärbten Zucker einen etwas größeren Gehalt an Asche und in dieser Phosphorsäure und Kieselsäure. Er erklärt die stärkere Blaufärbung daher damit, daß Phosphat und Kieselsäure beim Einkochen des Saftes sich ausscheiden, das Ultramarin mitreißen und auf den Krystallen fixieren. *G. Sonntag.*

Armin Röhrig: Alkoholhaltige Konfitüren. (Bericht der Chemischen Untersuchungsanstalt Leipzig 1907, 50—51.) — Der Alkoholgehalt verschiedener Konfitüren betrug bei Rumbohnen 10,2, Kognakbohnen 8,5—10,8, Arrakwürfel 7,2, Arrakfondant 2,35, Likörhimbeeren 2,35, Zuckererdbeeren 1,85, Rocks 1,05, Drops 1,8 Gew.-%. *C. Mai.*

J. M. Silber: Chalwa, ihre Zusammensetzung und Bereitungsweise. (Charkower mediz. Journ. 1906, No. 9—10; Russki Wratsch 1907, **6**, 455.) — Die Chalwa wird aus Sesamöl, Seifenkrautwurzel, Sirup und Zucker bereitet.

Verf. untersuchte verschiedene Chalwaproben der Fabriken Südrußlands und fand, daß sie ihrer Zusammensetzung nach einander recht ähnlich waren. Die untersuchten Proben enthielten Wasser 2,285 %, Fett 30,83 %, Stickstoff 1,952 % (also Stickstoff-Substanzen 12,2 %) und Kohlenhydrate 53,10 %. In Anbetracht ihres großen Gehaltes an Fett, Kohlenhydraten und Stickstoff-Substanz kann die Chalwa zu den sehr nahrhaften Produkten gerechnet werden. Die verschiedenen Sorten der Chalwa — die Apfelsinen-, Vanille-Chalwa u. a. — unterscheiden sich voneinander nur durch die geringen Beimengungen der betreffenden ätherischen Öle oder Essenzen. Die teuereren Chalwasorten enthalten vorwiegend Zucker, die geringeren Sirup. Die vom Verf. untersuchte „kaukasische Chalwa" und „Koss-Chalwa" erwiesen sich von viel geringerem Nährwerte, da sie hauptsächlich aus Kohlenhydraten (88,2—96,6 % Zucker) bestanden. *A. Rammul.*

P. Rasenack: Über die Süßstoffe des Eupatorium Rebaudianum und des Süßholzes. (Arb. a. d. Kaiserl. Gesundh.-Amte 1908, 28, 420—443.) — Durch Ausziehen der Pflanzenteile des in Paraguay wachsenden Eupatorium Rebaudianum mit siedendem Alkohol, Fällen mit Äther und Auswaschen des Niederschlages mit Äther wurden aus den Stengeln geringere (0,5—2,7 %), aus den Blättern verhältnismäßig große Mengen (bis 26 %) eines süßen Stoffes als weißes oder grauweißes, ganz oder nahezu aschenfreies Pulver gewonnen, das mit Alkohol und Wasser stark braune Lösungen mit Reaktion auf Gerbsäure gab. Die Darstellung des reinen Süßstoffes aus dem alkoholischen Extrakt der Blätter geschah nach Fällung mit Äther durch möglichst schnelles Entfernen der grünen Mutterlauge; der Niederschlag wurde mit einem Gemisch von Alkohol (1 Teil) und Äther (9 Teile) aufgerührt, in einen Trichter mit kleinem Filter gebracht, die Chlorophyllösung mit dem Äthergemisch abgespült und die alkoholische Mutterlauge schließlich mit reinem Äther verdrängt. Da trockene, fast weiße Pulver löst sich leicht in Methylalkohol und scheidet sich daraus als weiße Krystallmasse ab, die sich nur schwer in Methylalkohol löst (beim zweiten Umkrystallisieren in 100—120 Teilen). Beim Erkalten der eingedampften Lösung krystallisiert der Süßstoff in schönen weißen Nadeln von stark süßem Geschmack. Aus den grünen Blättern wurden an zweimal mit Methylalkohol gereinigtem Süßstoff 2,5—3 % erhalten. Auch durch Ausfällen der Gerbsäure aus dem konzentriertem Extrakt mit alkoholischer Bleiacetatlösung, Entbleien mit Schwefelwasserstoff, Ausfällen mit Äther konnte der Süßstoff dargestellt werden. Der Eupatorium-Süßstoff löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Amylalkohol, schwer in Methylalkohol und Aceton, nur spurenweise in Äther und Benzol. Bis 180° bleibt er beständig, färbt sich dann und schmilzt unter Zersetzung bei 200—210°. Die Elementaranalyse ergab im Mittel die Werte: Kohlenstoff 55,23 %, Wasserstoff 7,70 %, entsprechend wahrscheinlich der Formel $C_{42}H_{72}O_{21}$. — Beim Erhitzen der wässerigen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich ein schwer lösliches Spaltungsprodukt ab, ein vollkommen geschmackloses Pulver, aus Prismen bestehend. Das zweite abgespaltene Produkt ist in Wasser leicht löslich und erwies sich als Glykose. Der Eupatorium-Süßstoff scheint demnach ein echtes Glykosid zu sein. Trotz seiner Ähnlichkeit im Geschmack ist er von dem Glycyrrhizin des Süßholzes völlig verschieden. Zur Vergleichung der Eigenschaften wurde die Darstellung eines reinen Glycyrrhizins unternommen. Verf. gibt den Darstellungsweg aus der Süßholzwurzel nach älteren Vorschriften unter Mitteilung seiner bei den einzelnen meist umständlichen und langwierigen Operationen gemachten Beobachtungen und die daraus folgenden Abänderungen ausführlich an. Die Darstellung besteht in der Herstellung des kalten wässerigen Auszuges, Abscheidung der Eiweißstoffe durch kurzes Aufkochen, Abscheidung der der rohen Glycyrrhizinsäure durch verdünnte Schwefelsäure, Darstellung von rohem neutralem glycyrrhizinsauren Ammonium, dessen Reinigung durch Umkrystallisieren aus Essigsäure, dann aus Alkohol, Darstellung von glycyrrhizinsaurem Blei, dessen

Zerlegung mit Schwefelwasserstoff. Die Glycyrrhizinsäure wurde mittels Äthers aus alkoholischer Lösung gefällt als weißes amorphes Pulver. In krystallisiertem Zustande (undurchsichtige weiße Prismen und auch Blättchen) konnte sie erhalten werden, wenn die Darstellung vom sauren Ammonsalz, das schon beim Kochen seiner alkoholischen Lösung Veränderungen erleidet, ausgehend ganz auf kaltem Wege durchgeführt wurde. Die Glycyrrhizinsäure ist in kaltem Wasser kaum löslich und quillt damit nur auf, mit warmem Wasser gibt sie schleimige, nur schwach süß schmeckende Lösungen oder Gallerten. Beim Verdunsten mit Ammoniak liefert sie neutrales, stark süßes glycyrrhizinsaures Ammonium, das mit Essigsäure saures glycyrrhizinsaures Ammonium gibt. Die Ergebnisse bestätigen im ganzen die von Tschirch und Cederberg (Arch. Pharm. 1907, **245,** 97) gefundenen, namentlich auch darin, daß die Glycyrrizinsäure als stickstofffrei ermittelt wurde. Ihre Formel ist $C_{44}H_{60}O_{18}$. Die von Habermann (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1877, **10,** 70) beschriebene freie Glycyrrhizinsäure $C_{44}H_{63}NO_{18}$ ist wahrscheinlich das saure Ammonsalz gewesen. — Zum Schluß berichtet Verf. über das Vorkommen von Saccharose im Süßolz: aus den alkoholischen Auszügen der Wurzel konnte Saccharose leicht und in reichlicher Menge gewonnen werden. *G. Sonntag.*

R. Nowakowski: Über das neue Diffusionswärmeverfahren. (Deutsche Zuckerind. 1907, **32,** 307.)

W. Daude: Reinigung des Zuckersaftes mittels Kalkes und Kohlensäure. (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1907, 530–557.)

K. Andrlik: Saccharose und Raffinose in den Abfallaugen von der Entzuckerung der Melasse nach Steffen. (Zeitschr. Zuckerind. Böhmen 1906, **31.** 1—6; Chem. Zentrbl. 1907, I, 75.)

Patente.

Dr. R. Stutzer in Güstrow: Verfahren zur Reinigung von heißgemachtem Zuckerrohsaft mit Kalk und Kieselgur. D.R.P. 185655 vom 29. Januar 1905. Patentbl. 1907, 28, 1925.) — Zur Reinigung von Zuckersäften hat man bereits verschiedene Verfahren verwendet, mittels welcher man den Saft nach Behandlung mit geringen Mengen Kalk durch Zusatz indifferenter Körper (Kieselgur, kohlensaurer Kalk etc) filtrationsfähig machen wollte. Diese Verfahren führten jedoch nicht zum Ziel, weil man einerseits große Mengen des indifferenten Zusatzmittels anwenden mußte und sich andererseits zeigte, daß auch geringe Mengen Kalk nicht imstande sind, die Eiweißstoffe vollkommen aus dem Safte abzuscheiden. Diesem Übelstande abzuhelfen und die Eiweißstoffe schon vor der Behandlung mit Kalk ineine Form überzuführen, in welcher sie beim geringsten Zusatz von Kalk vollkommen ausgefällt werden, sodaß der Saft filtrierbar wird, ist der Zweck der vorliegenden Erfindung, der dadurch erreicht wird, daß dem auf etwa 85° angewärmten Rohsaft geringe Mengen Kieselgur zugesetzt werden und der Saft kurze Zeit damit gerührt wird, worauf ihm ohne vorherige Filtration ein geringer Zusatz von Kalk beigegeben wird, durch welchen dann alle Eiweißstoffe sofort vollkommen ausgefällt werden.

August Gräntzdörffer in Magdeburg: Verfahren und Vorrichtung zur teilweisen Entzuckerung von Melasse. D.R.P. 184644 vom 1. Februar 1906. (Patentbl. 1907, 28, 1926.) — Die Melasse wird auf eine Temperatur von ungefähr 60° C erwärmt und dann solange über Zucker filtriert, bis ihre Temperatur wieder unter 40° gefallen ist, worauf der Quotient nur noch 54—56 beträgt, indem die Melasse ihren Zucker teilweise an die fertigen Zuckerkrystalle abgibt. Der Quotient ist hierbei in sinngemäßen Grenzen unmittelbar eine Funktion der Temperatur, bis zu der die Abkühlung erfolgt. Das schnellste Wachsen der Krystalle tritt bei einer Temperatur von 40—50° C ein. *A. Oelker.*

Honig.

H. Barschall: Über das Molekulargewicht des im Koniferenhonig vorkommenden Dextrins. (Arb. a. d. Kaiserl. Gesundh.-Amte 1908, **28,** 405—419.) — Da die Untersuchungen zur Bestimmung des Molekulargewichtes des Honigdextrins (Beckmann: **Z.** 1901, **4,** 1065; König und Hörmann: **Z. 1907,**

13, 118) noch keine sicheren Ergebnisse geliefert haben, sind vom Verf. neue Versuche zur Klärung der Frage angestellt worden. Hierzu sind drei Koniferenhonige benutzt, einer aus Urmatt im Elsaß, in Waben bezogen und durch Ausfließenlassen in der Kälte gewonnen, mit dem die meisten der Versuche angestellt wurden, und je eine Probe aus Freiburg i. B. und aus Kuppenheim i. B. Zur Gewinnung von aschefreiem Honigdextrin wurde zuächst ein ähnliches Verfahren, wie das von Hilger (**Z.** 1904, **8**, 110) benutzte angewendet, das aber auch keine besseren Ergebnisse lieferte. Alsdann versuchte Verf. mittels Filtration durch Kollodiummembran die Dextrinlösung von den mineralischen Beimengungen zu befreien, wobei die kryoskopische Methode zur Ermittelung des durchschnittlichen Molekulargewichts, des Quotienten $\frac{\text{Gewicht in g}}{\text{Molzahl}}$, für die ursprüngliche Lösung und das Filtrat angewendet wurde. Die Versuchsanordnung ist beschrieben. Es ergab sich, daß die Erniedrigung beim Filtrat ganz unbedeutend ist; die Befreiung des Honigdextrins von seinen Mineralstoffen durch Filtration erscheint hiernach unausführbar. Daher wurde nunmehr das Molekulargewicht des Honigdextrins an aschehaltigem Material in folgender Weise bestimmt: Sowohl von der aschehaltigen Dextrinlösung wie von der durch Verdampfen derselben Lösung, Veraschen des Rückstandes und Auflösen der Asche in der gleichen Menge Wasser erhaltenen Lösung wurde die Gefrierpunktserniedrigung bestimmt. Durch Subtraktion erhält man die Gefrierpunktserniedrigung für die um die Aschenmenge verminderte Menge des angewandten Dextrins und damit die Daten zur Berechnung des Molekulargewichts des reinen Dextrins. So wurden ermittelt die Molekulargewichte für Dextrin aus Urmatter Honig, aus angesäuertem Methylalkohol nach Hilger umgefällt, zu 476 und 469, nicht aus saurem Methylalhohol umgefällt zu 456; für Dextrin aus Kuppenheimer Honig, nicht umgefällt zu 485; für Dextrin aus Feiburger Honig, nicht umgefällt, zu 479. Der Formel $(C_6H_{10}O_5)_3$ entspricht das Molekulargewicht 486,32, während das Mittel aus den hier gefundenen Werten 473 beträgt; die Übereinstimmung beider Zahlen liegt innerhalb der Fehlergrenzen. Es kann hiernach mit Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß das Honigdextrin ein Trisaccharid ist, wenn auch weitere Bestätigungen für erwünscht gehalten werden müssen. Eine Bestimmung mit Stärkedextrin, das durch mehrmaliges Fällen mit Alkohol aus Stärkesirup erhalten war, ergab das Molekulargewicht 544, also im Vergleich mit dem Honigdextrin eine sehr hohe Zahl. Die niedrigen Werte des Quotienten $\frac{\text{Gewicht in g}}{\text{Molzahl}}$ für rohes Honigdextrin können zu seiner Unterscheidung von Stärkedextrin dienen. *G. Sonntag.*

Armin Röhrig: Aschengehalt des Honigs. (Bericht der Chemischen Untersuchungsanstalt Leipzig 1907, 40—41.) — Von 24 als echt bezeichneten Honigen hatten 4 einen Aschengehalt unter 0,1 %; einer davon enthielt nur 0,03 % Asche und erwies sich nach dem weiteren Befund als verfälscht. Die überwiegende Mehrzahl zeigte Aschenwerte über 0,1 %, im Mittel 0,214 %. *C. Mai.*

H. Kreis: Aschengehalt des Honigs. (Bericht des Kantonalen chemischen Laboratoriums Basel-Stadt 1907, 27—28.) — Es kamen Honige zur Untersuchung, die bei ganz normalem Geruch und Geschmack nur 0,02—0,06 % Asche enthielten, während im übrigen die chemische Untersuchung durchaus kein auffälliges Bild darbot. *C. Mai.*

Armin Röhrig: Honigaroma und Honigpräparate. (Bericht der Chemischen Untersuchungsanstalt Leipzig 1907, 41—42.) — Die Untersuchung von zwei Proben „Honigaroma" hatte folgendes Ergebnis: I. Spez. Gewicht 0,8455, Alkohol 28,72 Gew.-%, Geruch nach Geraniumöl und Wachs. II. Spez. Gewicht 0,9235 Extrakt 11,71, Alkohol 36,2, Asche 0,032, Ameisensäure 4 %; Geruch nach Honig.

— Florosa- und Paradies-Honigpulver zur Selbstbereitung von Tafel-Honig-Ersatz erwiesen sich als mit Teerfarbe gefärbter, parfümierter und mit 0,5 % Weinsäure versetzter Rohrzucker. — Brosia war ordinärer Kunsthonig mit etwa 0,25 % Butter. *C. Mai.*

A. Beythien, H. Hempel und **R. Hennicke:** Brosia. (Pharm. Zentralh. 1908, **49**, 287.) — Die Untersuchung dieses angeblich aus Butter und Honig hergestellten Erzeugnisses ergab: Wasser 16,22, Fett 0,76 %; Polarisation (1 + 2) direkt — 28,6, invertiert — 30°; Brechung des Fettes bei 40° 43, Verseifungszahl 217,9. Der Honig war zum großen Teil als Invertzucker anzusprechen. *C. Mai.*

Obst, Beerenfrüchte und Fruchtsäfte.

C. F. Langworthy: Die Verwendung von Obst als Nahrungsmittel. (U. S. Dep. of Agric. Farmers' Bull. 293.) — Der Verf. gibt eine Monographie über Obst, über dessen Zusammsetzung während seiner verschiedenen Reifestadien, über seine Verdaulichkeit und den Grad seiner Ausnützung im Körper, über seinen Nährwert und Geldwert, die Arten seiner Zubereitung, über den Wert und die Merkmale überreifen, unreifen und verdorbenen Obstes, über die Arten der Aufbewahrung und den Handel mit Obst. Aus der interessanten Zusammenstellung seien folgende Tatsachen mitgeteilt: Aus der Übersicht über die Zusammensetzung der in Amerika verbreiteten Obstarten sind neben den auch bei uns bekannten einige besonders im Süden vorkommende zu erwähnen: Die Avocado oder Alligatorbirne, eine grün oder purpurrote der Eierfrucht ähnliche Frucht von nußartigem Aroma; die Kaktusfeige (Opuntia ficus indica), eine längliche gelbliche oder rötliche Frucht, die auch zu Marmelade verarbeitet wird; verschiedene Arten von Guava, eine sehr aromatische tropische und subtropische Frucht; die Roselle oder Jamaica Sorrel, eine tropische Hibiscus-Art; sie dient auch zu Gelees und Marmeladen; die Surinamkirsche, von scharfem, angenehm sauerem Geschmack; die Loquat oder Japanische Pflaume; die Sapodilla von apfelähnlichem Aussehen und einem leicht sauren caramelartigen Geschmack; verschiedene Arten von Mango, die zum Teil ein terpentinähnliches Aroma zeigen. — Die meisten Früchte bestehen zum großen Teil aus uneßbarer Substanz, wie Schale, Kerne u. s. w. Diese beträgt durchschnittlich bei Birnen 10%, bei Pfirsichen 18%, Äpfeln und Trauben 25%, Bananen 35%, der ganzen Frucht, während sie bei Himbeeren und anderen praktisch gleich Null ist. Frisches Obst enthält sehr viel Wasser; solches mit mehr als 80% kann man als „Aroma-Obst", solches mit weniger als 80% als „Nahrungs-Obst" bezeichnen; zu ersteren zählen Erdbeeren, Himbeeren etc., zu letzteren Feigen, Bananen, Trauben etc. Bei getrockneten Früchten ist natürlich der Gehalt an Nährstoffen weit höher als bei frischen. Oliven und Avocado zeichnen sich vor anderen Früchten durch einen hohen Fettgehalt aus. Der Gehalt an stickstoffreien Extraktstoffen ist sehr verschieden, je nachdem die Früchte frisch oder getrocknet sind; er besteht aus Zucker, Pektinstoffen und mehr oder weniger Stärke. Von Zuckerarten finden sich Glykose, Fructose und Saccharose, erstere beiden kommen meist zusammen vor. Je nach dem Reifegrade ist die Art und Menge des Zuckers verschieden. Nach Lippmann bewegt sich der Gehalt an Invertzucker zwischen 2% in frühreifen Aprikosen und 15% in Trauben und süßen Kirschenarten; Erdbeeren, Stachelbeeren, Himbeeren und Äpfel enthalten etwa 7—8%. Der Gehalt an Saccharose schwankt zwischen 1% in Citronen und 14% in Pflaumenarten; Bananen enthalten 11%. Fructose ohne Glykose findet sich in Mango. Glykose wurde in großen Mengen, 18—30%, im Safte verschiedener Trauben festgestellt, während getrocknete Pflaumen 32%, Zante-Corinthen

54%, Rosinen 61%, Feigen 48% und Datteln 66% davon enthielten. Auch die Säure schwankt in weiten Grenzen; während Äpfel, Birnen, Pflaumen, Erdbeeren etc. 1 bis 2% enthielten, wurden in Citronensaft 7% und mehr gefunden. Der Gehalt an Mineralstoffen beträgt bei allen Früchten meist unter 1%; sie bestehen größtenteils aus Kalisalzen neben etwas Phosphorsäure, Eisen, Kalk etc. Was den Einfluß des Reifens betrifft, so enthalten die reifen Früchte meist weniger Säure, Stärke, Holzstoff und Rohfaser als die unreifen, deren Kohlenhydrate zum Teil in Pektinstoffe umgewandelt werden, und entsprechend größere Mengen Zucker. Früchte enthalten Oxydasen und andere Fermente, die eine große Rolle bei den während des Wachstums und der Reifung sich vollziehenden chemischen Vorgängen spielen. Der Verf. bespricht weiter den Einfluß des Kochens. Der Gehalt an Säure nimmt dabei in einigen Fällen zu, in anderen ab. Der Zucker wird beim Kochen durch die vorhandene Säure ganz invertiert; so enthielten Stachelbeeren vor dem Kochen 1,2% Saccharose und 5,8% Invertzucker, nach dem Kochen aber nur 6,9% Invertzucker. Überreifes Obst wirkt oft schädlich, wahrscheinlich weil schon die Wirkung von Fermentationsvorgängen eingesetzt hat. Ganz oder teilweise verdorbenes Obst ist ungenießbar, da bei ihm neben der Geschmacksverschlechterung die Möglichkeit von Verdauungsstörungen besteht, die durch die Wirkung von Mikroorganismen hervorgebracht werden. Die schädliche Wirkung des unreifen Obstes wird meist überschätzt. Wenn sie auch, namentlich für Kinder, zweifellos besteht, so ist doch der Genuß ungekochter unreifer Stachelbeeren, Pflaumen, Äpfel und Birnen weniger gefährlich als allgemein angenommen wird. Unreifes Obst enthält dieselben chemischen Verbindungen wie reifes, wenn auch in anderem Mengenverhältnis, es enthält kein dem letzteren fremdes Element. Die beobachteten schädlichen Wirkungen unreifen Obstes sind wahrscheinlich auf dessen größeren Gehalt an hartem Zellgewebe und viel leicht auch an Säure zurückzuführen; gekocht ist das unreife Obst bekanntlich ganz harmlos. Im großen und ganzen ist der Genuß des Obstes als wohlschmeckend, gesund und bekömmlich zu empfehlen. Frisches Obst ist ein verdünntes Nahrungsmittel und gleicht in seinem Nährwert den grünen Gemüsen, während getrocknetes Obst und manche Obstkonserven mit ihren konzentrierteren Nährstoffen den Cerealien und anderer trockener Pflanzennahrung gleichen. Mit ihrem charakteristischem Gehalt an Kohlenhydraten bilden die Früchte eine notwendige Ergänzung in der Kost zu den eiweißreichen Nahrungsmitteln. Da sie voluminös sind und ziemlich große Mengen unverdaulicher Substanzen enthalten, so sind sie in hohem Grade geeignet, eine träge Darmtätigkeit anzuregen. *C. A. Neufeld.*

W. Kehlhofer: Findet beim Kochen von Beerenfrüchten mit Zuckerzusatz eine Abnahme im Säuregehalt statt? (Landw. Jahrb. d. Schweiz 1905, 41; Chem.-Ztg. 1906, **30**, Rep. 70.) — Ebenso wie früher bei den Versuchen mit Kernobst stellte Verf. bei der Prüfung mit Beerenfrüchten (Stachelbeeren) fest, daß beim Kochen mit Zucker keine oder nur eine unbedeutende Abnahme im Säuregehalt stattfindet. Der weniger saure Geschmack der mit Zucker eingekochten Früchte ist daher nicht ihrem niedrigeren Gehalt an Säure, sondern der den Säuregeschmack verdeckenden Wirkung des Zuckers zuzuschreiben. Unreife Stachelbeeren zeigen beim Lagern nicht nur keine Zunahme, sondern eine Abnahme an Zucker und eine allerdings nicht sehr erhebliche Verminderung im Säuregehalt. *A. Scholl.*

H. Schlegel: Heidelbeersaft. (Bericht der Untersuchungsanstalt Nürnberg 1907, 29.) — Die Untersuchung von zwei Proben Heidelbeersaft, die direkt aus der Presse einer Kelterei entnommen wurden und von denen I aus der Gegend von Kötzting, II aus der Gegend zwischen Regen und Zwiesel stammten, hatte folgendes Ergebnis:

	I	II
Spezifisches Gewicht	1,0350	1,0245
In 100 ccm		
Alkohol	0,74 g	1,50 g
Extrakt	9,29 „	6,92 „
Asche	0,207 „	0,220 „
Gesamtsäure (als Weinsäure)	1,11 „	1,13 „
Flüchtige Säure (als Essigsäure)	0,023 „	0,032 „
Invertzucker	5,57 „	3,92 „
Alkalität der Asche (ccm N.-Säure)	0,93 „	0,96 „

C. Mai.

A. Beythien, H. Hempel und **R. Hennicke:** Himbeertinktur. (Pharm. Zentralh. 1908, **49**, 285.) — Eine so bezeichnete Flüssigkeit erwies sich als weingeistige Auflösung eines roten Teerfarbstoffes. *C. Mai.*

H. Schlegel: Brauselimonaden. (Bericht der Untersuchungsanstalt Nürnberg 1907, 35—36.) — Als Ursache der bei einer Limonade aufgetretenen Trübung wurde Hefe festgestellt. Da diese Limonade mit Hilfe von Phosphorsäure als Ersatz von Weinsäure hergestellt war, wurden praktische Versuche ausgeführt, um zu erkennen, ob Phosphorsäure hierbei die Entwickelung der Hefe begünstigt. Es ergab sich, daß dies in der Tat der Fall ist und daß damit hergestellte Limonaden beim Lagern durch Gärung verderben können. *C. Mai.*

Hugo Kühl: Zur Kenntnis der auf Feigen vorkommenden Bakterien. (Pharmaz. Ztg. 1907, **52**, 512.)

Wurzelgewächse, Gemüse und sonstige pflanzliche Nahrungsmittel.

v. d. Heide: Apparat zum direkten Ablesen des Stärke- und Trockengehaltes in Kartoffeln. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 398.) — Der durch Gebrauchsmuster geschützte Apparat besteht aus einem in Aräometerform aus Metall hergestellten Senkkörper, an dessen unteres Ende ein Drahtkorb zur Aufnahme der zu untersuchenden Probe angehängt wird. Die Spindel des Senkkörpers ist mit zwei Skalen versehen, welche die Prozentzahlen für Trockensubstanz und Stärke angeben. Als Schwimmflüssigkeit dient Wasser. *A. Scholl.*

H. Pellet: Über das Vorkommen von Salicylsäure in Tomaten; die Frage der Beurteilung. (Annal. Chim. analyt. 1907, **12**, 10—12.) — C. Formenti und A. Scipiotti haben in dieser Zeitschrift (1906, **12**, 283) eine umfangreiche Arbeit über die Zusammensetzung der italienischen Tomaten veröffentlicht und nachgewiesen, daß in ihnen Salicylsäure bis zu 2 mg im kg vorkommt. Ferreira da Silva machte auf dem internationalen Kongreß für angewandte Chemie zu Rom 1906 den Vorschlag, Erzeugnisse, die nur 10 mg Salicylsäure enthalten, nicht als mit Salicylsäure versetzt anzusehen. Der Kongreß in Rom nahm diesen Vorschlag an, wohingegen der erste, im Oktober 1906 in Paris abgehaltene, internationale Kongreß für Lebensmittelhygiene und rationelle Ernährung, den Vorschlag Ferreira's ablehnte. Verf. bekämpft diesen Standpunkt und spricht sich für Ferreira da Silva's Vorschlag aus. *J. Tillmans.*

Armin Röhrig: Tomatenbrei. (Bericht der Chemischen Untersuchungsanstalt Leipzig 1907, 38—39.) — Die Untersuchung von 6 verschiedenen Proben des im Handel vorkommenden Tomatenbreies hatte folgendes Ergebnis: Trockenmasse 6,8—10,9, wasserlösliche Extraktstoffe 6,2—9,4, Asche 1,23—1,93, Gesamtalkalität 4—9,05, wasserlösliche Alkalität 3—8,6, Eiweiß 1,15—1,67 %. *C. Mai.*

Die Verwendung von Zucker bei Büchsen-Konserven. (U. S. Dep. Agric., Bur. of Chem., Food Inspection Decision 66). — Zucker ist ein gesundes Nahrungsmittel, welches sich durch seinen eigenen Geschmack verrät. Zucker kann bei der Herstellung von allen Nahrungsmitteln verwendet werden, solange dies nicht zu betrügerischen Zwecken geschieht. Nach Abschnitt 7 des Nahrungsmittelgesetzes darf ein Nahrungsmittel nicht mit einem anderen Stoffe vermischt werden, der geeignet ist, dessen Verdorbenheit oder Minderwertigkeit zu verbergen. So darf ein von Natur nicht süßes Gemüse nicht als ein süßes verkauft werden, wenn ihm Zucker zugesetzt wurde, ohne daß dieser Zusatz auf der Etikette deklariert wird. Der Zusatz von Zucker zu eingemachten Gemüsen geschieht nicht zur Konservierung, da dieser Zusatz sogar die Zersetzung begünstigt; er geschieht lediglich zur Verleihung des süßen Geschmackes. Nach der Entscheidung des Departments of Agriculture ist der Zusatz von Zucker zu einem von Natur nicht süßen Stoffe, der dadurch den Anschein natürlicher Süße erlangt, zulässig, wenn er deutlich auf den Etiketten deklariert wird. In anderen Fällen, wo eine Täuschung nicht möglich ist, ist eine solche Kennzeichnung nicht notwendig. Die Bezeichnung „Zucker“ bezieht sich hier auf Sucrose (Saccharose) in fester Form oder Lösung. *C. A. Neufeld.*

G. André: Über die Zusammensetzung der aus den Wurzeln extrahierten Pflanzensäfte. (Compt. rend. 1906, **143**, 972—974.) — Die Konzentration des durch Pressen aus frischen Pflanzenteilen gewonnenen Saftes ist nicht immer dieselbe wie die des in den Teilen zurückbleibenden Saftes. Aus Versuchen mit Wurzeln von Topinambur, Rüben und Phytolacca decandra, die nacheinander einem Druck von 3, 12,5 und 25 kg auf 1 qcm ausgesetzt wurden, ergab sich, daß die gewonnenen Säfte bezüglich des Verhältnisses Asche : Extrakt und Stickstoff : Extrakt fast konstante Zusammensetzung zeigten, letzteres erscheint jedoch manchmal veränderlich. Die Konzentration der Säfte wechselt dagegen mit dem Druck; bei den niedrigeren Drucken ist sie höher und vermindert sich fast immer bei Erhöhung des Druckes. *G. Sonntag.*

M. Kozyn: Bakteriologische Untersuchung von Gemüsen der Moskauer Rieselfelder. (11. Jahresbericht des Moskauer städtischen Sanitätslaboratoriums 1905, 93—100.) — Verf. untersuchte 65 Gemüseproben, die auf den Moskauer Rieselfeldern gezogen worden waren, nämlich Mohrrüben, Rüben, Rettig und Zwiebeln, die auch in rohem Zustande genossen werden. 5 Proben wurden auf die Anwesenheit von Bacillus tetani und Bac. oedematis maligni an ihrer Oberfläche, die übrigen auf die Anwesenheit von Vertetern der Typhus- und Coli-Gruppe untersucht. In der 3 Gemüseproben anhaftenden Erde wurden Bac. tetani durch's Tierexperiment (weiße Mäuse) nachgewiesen. An 3 von 5 untersuchten Gemüseproben die nicht von den Rieselfeldern, sondern aus Gemüsegärten stammten, konnten jedoch ebenfalls Bac. tetani nachgewiesen werden. An der Oberfläche von 5 Gemüseproben der Rieselfelder wurde Staphylococcus pyogenes aureus gefunden. Typhusbacillen wurden auf der Oberfläche von 60 untersuchten Gemüseproben der Rieselfelder nicht gefunden; mit Coli-Bakterien waren alle 60 Proben mehr oder weniger verunreinigt. Die Oberfläche der Gemüseproben aus den Gemüsegärten erwies sich jedoch als in noch größerem Maße mit Coli-Bakterien verunreinigt, was auch leicht erklärlich ist, da die Gemüsegärten ausschließlich mit Exkrementen gedüngt werden, während auf die Rieselfelder auch Waschwasser, Fabrikabwässer u. a. gelangen. Die inneren Teile von 10 untersuchten Gemüseproben der Rieselfelder und 5 Proben aus den Gemüsegärten erwiesen sich als steril. Die Untersuchungen der Gemüseproben auf die Vertreter der Typhus- und Coli-Gruppe wurden derart angestellt, daß das Untersuchungsmaterial mit 20 ccm sterilen Wassers gewaschen und mit 10 ccm Wasser noch übergossen wurden. Nach 10 Minuten langem Absitzenlassen des trüben Waschwassers wurden von der Ober-

fläche desselben je 10 ccm in 2 Probiergläschen gebracht, und nach Vallet-Schüder weiterbehandelt. Die Aussaat wurde auf je 6 große mit Drigalski-Conradi-Nährboden beschickte Petri-Schalen gemacht. — Obwohl die Starrkrampfbacillen (Bac. tetani) durch verletzte Hautstellen, nicht aber durch den Magendarmkanal Menschen zu infizieren vermögen, und ebenso von der Infektion durch den Staphylococcus pyogenes aureus auf letzterem Wege wenig bekannt ist, so ist doch der Genuss von ungereinigtem rohen Gemüse als gefährlich zu betrachten, infolge der Anwesenheit von zahlreichen Coli-Bacillen an seiner Oberfläche, da letzteren die Verursachung verschiedener Krankheitserscheinungen zuzuschreiben ist. *A. Rammul.*

E. Strasburger: Zum Atropinnachweis in den Kartoffelknollen. (Ber. Deutsch. botan. Ges. 1906, **24**, 599—600; Chem. Zentrbl. 1907, I, 743.)

F. Reiss: Gefälschte Maltakartoffeln. (Pharmaz. Ztg. 1907, **52**, 434—435.)

Patente.

Adolf Wagener in Halberstadt: Verfahren zur Herstellung von Champignonsaft. D.R.P. 182911 vom 3. Februar 1906. (Patentbl. 1907, 28, 1354.) — Das Verfahren zur Herstellung von Champignonsaft besteht darin, daß man Champignons trocken, zweckmäßig auf 60—70° C erhitzt, wobei man den sich absondernden Saft abtropfen läßt, darauf den Rückstand mit heißem Wasser auskocht und abpreßt, die abgepreßte Flüssigkeit nach dem Abkühlen mit dem zuerst gewonnenen Saft vereinigt, das Ganze mit Salz oder mit Fruchtsäure und Zucker eindickt und nach dem Erkalten filtriert. — Der nach diesem Verfahren gewonnene Saft soll mehr Eiweiß und natürliche Nährsalze enthalten als der, welcher durch einfaches Extrahieren mit Wasser erhalten wird. *A. Oelker.*

Kaffee, Kakao, Tee.

Armin Röhrig: Kaffeefett. (Bericht der Chemischen Untersuchungsanstalt Leipzig 1907, 48.) — Die Untersuchung eines aus Kaffee gewonnenen Fettes ergab: Refraktion bei 40° 64,5, bei 25° 72,0; Jodzahl 93,99. *C. Mai.*

A. Beythien, H. Hempel und **R. Hennicke:** Kaffee-Ersatzmittel. (Pharm. Zentralh. 1908, **49**, 291.) — Maismalzkaffee, der nach der mikroskopischen Untersuchung aus geröstetem Mais hergestellt war, enthielt Wasser 4,82, Fett 5,15, Asche 1,62, Zucker (als Glykose) 3,86, Extrakt 66,58%. — Julius Hensel's Hämatin-Kaffee bestand aus Cichorie. *C. Mai.*

G. Benz: Kaffeetin. (23. Bericht des Untersuchungsamtes Heilbronn 1907, 19.) — Ein so bezeichnetes Kaffe-Ersatzmittel bestand aus geröstetem gemahlenem Mais. *C. Mai.*

R. Adan: Untersuchungen über die Bestimmungen der Pentosen und Pentosane und ihre praktischen Anwendungen. (Bull. Soc. Chim. Belg. 1907, **21**, 211—221.) — Verf. bespricht eingehend die Bedeutung, Zusammensetzung, Konstitution und Bestimmungsmethoden der Pentosen und Pentosane. Er prüfte die Bestimmungsmethoden durch Destillation mit Salzsäure und nachfolgende Fällung des erhaltenen Destillates mit Phenylhydracin und Phloroglucin unter Verwendung chemisch reiner Pentosen nach und erhielt sowohl mit der Phenylhydracin- als auch der Phloroglucinfällung befriedigende Ergebnisse. Ein gasometrisches Verfahren zur Bestimmung der Pentosen beruht auf der Zersetzung des Phenylhydracins mit Kupfersulfat in freie Schwefelsäure, Benzol, Cuprosulfat und Stickstoff. Man zersetzt so einmal die zur Verwendung gelangende Phenylhydracinlösung und ferner das Filtrat von der Phenylhydracinfällung des Furfurols, mißt jedesmal den entstehenden Stickstoff und rechnet die Differenz auf Furfurol bezw. Pentosen um. Das Verfahren ist aber bei Gegenwart von Salzsäure nicht anwendbar, da dann allerhand Nebenprodukte,

insbesondere chlorierte Benzole entstehen. Verf. bestimmte in einer Reihe von Kakaobohnen, Kakaoschalen und reinen Kakaopulvern den Gehalt an Pentosanen und die sonstige Zusammensetzung; er kommt auf Grund seiner Befunde zu dem Schluß, daß die Bestimmung der Pentosane in diesen Nahrungsmitteln nicht unwichtig sei. Die prozentualen Ergebnisse dieser Untersuchungen sind folgende:

1. Kakaopulver.

Bezeichnung der Sorten	Wasser	Fett	Asche	Cellulose	Pentosane	
					Natürliche Substanz	Pulver mit 30% Fett
Ariba	1,30	53,78	3,21	2,67	1,73	3,26
Port au Prince	0,83	55,69	3,56	3,14	1,58	3,73
San Thomé	0,79	51,23	3,34	3,01	1,55	3,46
Caracas	0,71	51,72	3,47	2,89	1,54	3,28
Bahia	0,69	54,77	3,27	3,09	1,71	3,43
Soconusco	1,01	55,98	3,13	2,91	1,57	3,23
Mittel	**0,88**	**53,86**	**3,33**	**2,95**	**1,61**	**3,40**

2. Geschälte Kakaobohnen und Schalen.

Bezeichnung der Sorten	Geschälte Kakaobohnen							Schalen	
	Wasser	Fett	Stärke	Asche	Cellulose	Pentosane: Natürliche Substanz	Pentosane: Pulver mit 30% Fett	Pentosane: Trocken-Substanz	Pentosane: Substanz mit 10% Wasser
Ariba	8,27	45,15	5,83	3,88	4,48	1,71	2.79	9,97	9,11
— geröstet	8,52	50,07	9,10	3,89	3,70	1,29	2,19	—	—
Port au Prince	7,77	46,35	5,97	4,15	5,19	1,59	2,60	7,57	6,92
— geröstet	4,73	51,87	8.40	3,49	4,31	1,27	1,99	—	—
San Thomé	8,08	46,61	5,69	4,28	4,43	1,43	2,34	8,49	7,92
— geröstet	5,71	50,20	13,27	3,89	4,33	1,54	2,57	—	—
Caracas	7,77	45,54	5,48	4,91	6,18	1,56	2,71	7,78	7,11
— geröstet	7,48	49,24	9,85	3,92	4,24	1,19	1,86	—	—
Bahia	5,96	42,10	7,53	3,63	7,86	2,19	3,14	9,45	8,70
— geröstet	3,71	50,19	9,61	3,24	3,93	1,77	2,73	—	—
Soconusco	2,95	48,38	8,33	3,21	3,34	1,59	2,60	10,53	9,51
— geröstet	5,00	50,22	9,58	3,76	3,78	1,21	2,06	—	—
Mittel	**6,48**	**44,44**	8,22	**4,00**	4,78	1,53	2,47	**9,96**	8,21

J. Tillmans.

A. Behre: Zusammensetzung der Kakaoasche. (Bericht des Chemischen Untersuchungsamtes Chemnitz 1907, 32—33.) — Eine mit Hilfe eines Spiritusbrenners hergestellte Kakaoasche hatte folgende Zusammensetzung: CaO 10,12, MgO 10,12, $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ 4,07, K_2O 36,23, Na_2O 0,6, P_2O_5 17,81, SiO_2 3,67, SO_3 17,63, CO_2 5,64, Cl 0,83%. Verf. glaubt, daß sich nicht aus dem Gehalt an Asche, wohl aber aus deren Zusammensetzung Anhaltspunkte für den Nachweis von Schalenzusätzen gewinnen lassen. *C. Mai.*

A. Beythien, H. Hempel und **R. Hennicke:** Kakaopräparate. (Pharm. Zentralh. 1908, **49,** 291—292.) — Die Untersuchung der Füllung sogenannter Likörbohnen ergab das Vorhandensein von nur 0,18—0,24% Alkohol. Dagegen enthielten die teuereren Kognak-Pralinés 9,26% Alkohol. — Ein als Milch-Kakao „Trokka" bezeichnetes Erzeugnis enthielt neben Milchpulver erhebliche Mengen Saccharose; seine Untersuchung ergab: Wasser 5,17, Asche 5,06, Milchzucker 20,31, Saccharose 26,38, Fett 3,85%. — Malzextrakt-Milch-Eiweiß-Kakao enthielt: Wasser 6,0, Stickstoffsubstanz 23,26, Asche 6,14, Milchzucker 2,2, Fett 25,2%; Reichert-Meißl'sche Zahl des letzteren 4,07. — Rudin's Pflanzen-Nährsalz-Kakao enthielt: Wasser 7,0, Stickstoffsubstanz 26,25, Fett 16,24, Asche 6,27, Phosphorsäure 1,57, Rohfaser 7,93%; außerdem viel fremde Stärke, wahrscheinlich Bohnenstärke. *C. Mai.*

Armin Röhrig: Kakaopulver und Kakaopräparate. (Bericht der Chemischen Untersuchungsanstalt Leipzig 1907, 49—50.) — Von 23 Proben Kakaopulver zeigten nur 4 einen unter 20% liegenden Fettgehalt; der Durchschnittsfettgehalt betrug 23,46%. Die Refraktion des Fettes lag zwischen 46 und 48; die Asche zwischen 5,42 und 8,57, der Rohfasergehalt nach Ludwig zwischen 2,93 und 5,87%. — Eisenacher Malzkakao ist ein Gemisch von etwa 20% feingemahlenem Malzschrot mit Kakao und rund 3% Zucker. — Racahout du Serail enthält etwa zur Hälfte Kakao, ausserdem Zucker und Weizenmehl. *C. Mai.*

V. Gerlach: Der Einfluß des Fettgehaltes im Kakao auf die Ausnutzung von Stickstoffsubstanz und Fett der Nahrung. (Zeitschrift öffentl. Chem. 1907, **13,** 284—288.) — Die Versuche hat Verf. angestellt, indem er in 6-tägigen Perioden täglich 25 g von zwei aus dem gleichen Rohmaterial durch verschieden starke Entfettung hergestellten Sorten Kakao mit 22,85% bezw. 13,20% Fett nahm. Die Versuche ergaben, daß bei gemischter Kost die Ausnutzung der Stickstoffsubstanz und des Fettes der Nahrung während des Genusses des fettreichen wie des fettarmen Kakaos gleich gut war. *A. Scholl.*

Kakaobutter-Ersatzstoffe. (U. S. Dep. Agric., Bur. of Chem., Food Inspection Decision 61.) — Es war angefragt worden, ob Schokoladenstangen, die mit Cocosfett hergestellt waren, unter dem Namen „Konfekt" feilgeboten werden dürften, oder ob es andernfalls genüge, wenn sie die Etikettierung trügen „Schokoladenstangen hergestellt mit Butterersatz". Der Staatssekretär für Landwirtschaft entschied folgendermaßen: Nach. Reg. 22 der Vorschriften für die Vereinigten Staaten etc. ist es verboten, eine nachgemachte Ware unter dem Namen einer anderen feilzubieten. Dies würde zutreffen, wenn nachgemachte Schokolade unter dem allgemeinen Namen „Konfekt" in den Handel gebracht wurde. Nach Reg. 25a ist es vorgeschrieben, wenn ein bei der Herstellung eines Nahrungsmittels allgemein verwendeter Stoff von bestimmter Qualität durch einen anderen ersetzt wird, diesen letzteren auf den Etiketten anzugeben. Es steht fest, daß Kakaobutter das einzig zulässige Fett bei der Herstellung von Schokolade ist. Die Kennzeichnung fremden Fettes nur als „Butterersatz" ist offenbar ungenügend, der Name des verwendeten Fettes muß ausdrücklich angegeben werden. *C. A. Neufeld.*

Lucien Robin: Nachweis der Verfälschung von Kakaobutter mit Cocosfett. (Annal. Chim. analyt. 1907, **12,** 181—182.) — Verf. wendete sein Verfahren zum Nachweise von Cocosfett (**Z.** 1907, **14,** 714) auch auf Kakaofett an. Er stellte sich verschiedene Mischungen von reinem Kakaofett mit Cocosfett her und untersuchte diese Gemische mit Hilfe seiner Methode. Der Zusatz von Cocosfett ist erwiesen, wenn 1. die Zahl für „Alkohollöslich" mindestens gleich 3 ist. 2. Der Quotient

aus Verseifungszahl durch „Alkohollöslich" geringer ist als 60. Ein derartiger Quotient von 45—60 soll 5—10 % Cocosfett, ein solcher von 35—45 10—15 % und ein Quotient von 25—35 15—20 % Cocosfett anzeigen. *J. Tillmans.*

P. Welmans: Kakao. (Pharm. Ztg. 1907, 52, 891—892.)

H. Matthes: Über Kakao. (Pharm. Ztg. 1907, 52, 901.)

L. Weil: Über Kakao. (Pharm. Ztg. 1907, 52, 913—914.)

Tabak.

Mc Crae: Nikotin in südafrikanischem Tabak. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 45—46.) — Da die Tabakindustrie in Südafrika sehr bedeutend ist und bei der Behandlung und Fabrikation des Tabaks größere Mengen von Abfallprodukten gewonnen werden, die als Düngemittel Verwendung finden, so ist die Frage von Wichtigkeit, ob für diese Abfallprodukte nicht eine bessere Verwendungsweise möglich ist, nämlich zur Darstellung von Tabakslauge, die wegen des Gehalts an Nikotin wertvoll ist. Verf. hat daher Tabake aus verschiedenen Gegenden Südafrikas auf ihren Nikotingehalt untersucht und nachstehende Werte für den Nikotingehalt in der Trockensubstanz des Tabaks gefunden:

1.	Abfälle (Staub) aus einer Magaliesberg-Fabrik	0,99 %
2.	„ „ „ „ Pretoria-Fabrik (Magalies- und Natal-Tabak)	0,75 „
3.	Verdorbener Magaliesberg-Tabak	0,50 „
4.	Magaliesberg-Tabak, erste Ernte	1,29 „
5.	„ zweite „	1,37 „
6.	„ „ „	0,52 „
7.	„ als „bester" bezeichnet	2,05 „
8.	Zoutpansberg-Tabak	1,96 „
9.	„	1,25 „
10.	Barberton-Tabak	4,22 „
11.	„ Blatt ohne Stamm und Mittelrippe	4,74 „
12.	„	2,17 „
13.	„	3,21 „
14.	Piet Retief-Tabak	4,22 „
15.	Venterskroon-Tabak	3,62 „
16.	Potchefstroom-Tabak	3,22 „
17.	Natal-Tabak, genauer Herkunftsort unbekannt	2,49 „
18.	„ „ „ „	2,65 „

Es fehlt also in Transvaal nicht an nikotinreichen Tabaksorten (hauptsächlich im östlichen Teil — Nr. 10 u. 14), wenn auch im allgemeinen südafrikanischer Tabak nicht sehr nikotinreich ist. *G. Sonntag.*

F. Scurti und **F. Perciabosco:** Über die Gegenwart von Allantoin in den Tabaksamen und über die Abwesenheit von Solanin in denselben. (Gaz. chim. ital. 1906, **36**, II, 626—632; Chem. Zentralbl. 1907, I, 282.) — Nach Albo (Funzione fisiologica di alcuei alcaloidi vegetali, Palermo 1900) findet sich in den Tabaksamen kein Nikotin, wohl aber Solanin, doch wurde die Gegenwart des letzteren von Starke (Bull. de la classe des sciences, Bruxelles 1901, 379) bestritten. Bei der Untersuchung größerer Mengen Tabaksamen fanden Verff., daß in denselben kein Alkaloid und auch kein Solanin, dagegen neben einem cholesterinartigen höheren Alkohol Allantoin vorkommt. Dieses Ureid besitzt wahrscheinlich physiologisch eine ähnliche Bedeutung wie das Asparagin. — 10 kg fein gemahlene Samen wurden mehrere Tage mit 80 %-igem Alkohol am Rückflußkühler extrahiert, von Alkohol

befreit und in dem Rückstand der ölige Teil mit Äther ausgezogen. Aus dem Ätherextrakt wurde durch Versuchen mit alkoholischer Natronlauge, Sättigen des Rückstandes mit Kohlensäure, Trocknen, Ausziehen mit Petroläther u. s. w. eine cholesterinartige Verbindung $C_{26}H_{44}O + {}^1/_2 H_2O$, Schmelzpunkt 134—130°, isoliert, die in Chloroformlösung mit Jod ein Produkt $C_{26}H_{44}OJ_2$ liefert, ein Acetylprodukt vom Schmelzpunkt 130° bildet und die Reaktionen eines Cholesterins zeigt. Aus dem wässerigen Teile krystallisierte bei mehrwöchentlichem Stehen über Schwefelsäure im Vakuum eine als Allantoin $C_4H_6O_3N_4$ identifizierte Verbindung. Dieselbe gab mit Silbernitratlösung und etwas Ammoniak das Silbersalz $C_4H_5O_3N_4Ag$, und bei der Reduktion mit Natriumamalgam das Glykuril, $C_4H_6O_2N_4$. *G. Sonntag.*

J. Tóth: Beitrag zur Kohlenoxydbestimmung im Tabakrauche. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 98—99.) — Zur Bestimmung des Kohlenoxyds in dem Anteile des Rauches von Zigarretten, der beim gewöhnlichen Rauchen in den Mund gelangt, wurden die durch einen Aspirator aus den brennenden Zigaretten angesaugten Gase nach dem Durchgang durch mehrere, Schwefelsäure, Kalilauge, Barytwasser, gebrannten Kalk enthaltende Wasserflaschen über Jodsäureanhydrid geleitet, das sich in einem längeren, mehrmals gebogenen Rohr befand und im Glycerinbade auf 60—70° erwärmt wurde. Das freigewordene Jod wird in Jodkaliumlösung geleitet und darin durch Thiosulfatlösung titriert. Bei jedem Versuche wurden 10 Zigaretten mit 5—8 g Tabak verraucht. Es stellte sich heraus, daß unter diesen, dem praktischen Rauchen entsprechenden Verhältnissen der Tabakrauch nur in unbedeutend kleinen Mengen Kohlenoxyd enthielt, nämlich zwischen 0,1 und 0,3 ccm auf 1 kg Tabak, Mengen, die etwa in der Mitte liegen zwischen den Befunden Pontag's (Z. 1903, **6**, 673) und Thoms' (Chemiker-Zeitg. 1899, **23**, 852). *G. Sonntag.*

Literatur.

J. H. van't Hoff: Die Lagerung der Atome im Raume. Dritte umgearbeitete und vermehrte Auflage. Gr. 8°, XVI und 147 Seiten. Mit 24 eingedruckten Abbildungen. Braunschweig 1908. Druck und Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn. Preis geh. 4.50 M. — Es ist stets ein ganz besonderer Genuß, einem der Bahnbrecher in einem wichtigen Wissensgebiete auf das von ihm erschlossene Arbeitsfeld zu folgen, und wem möchte man sich daher im Bereiche der Stereochemie lieber anvertrauen, als van't Hoff, dem Schöpfer ihrer wichtigsten Grundlagen? Der jetzt lernenden Generation sind stereochemische Anschauungen etwas so Naheliegendes und Geläufiges, scheint die Wertung ihrer Bedeutung so selbstverständlich, daß mancher vielleicht überrascht ist, zu erfahren, daß der Verfasser für die erste Auflage seiner „Lagerung der Atome im Raume" ein empfehlendes Begleitwort von Johannes Wislicenus nötig zu haben glaubte. Für die vorliegende dritte Auflage muß man dem Verfasser um so mehr Dank zollen, als die Berücksichtigung des gegenwärtigen Standes des behandelten, so hoch entwickelten Wissenszweiges erhebliche Änderungen und Vermehrungen notwendig machten. Es ist hier vor allen Dingen die Stereochemie der übrigen Elemente sowie die Wirkung der Enzyme zu erwähnen. Die neue Auflage des klassischen Lehrbuches der Stereochemie, das ja selbstverständlich jedem Chemiker bekannt ist, besonders empfehlen zu wollen, hieße Eulen nach Athen tragen. *A. Thiel.*

Alexander Classen: Quantitative Analyse durch Elektrolyse. Fünfte Auflage in durchaus neuer Bearbeitung. Unter Mitwirkung von H. Cloeren. Gr. 8°, XII und 336 Seiten. Mit 54 Textabbildungen und 2 Tafeln. Berlin 1908. Verlag von Julius Springer. Preis geb. 10 M. — Wenn der Verfasser im Vorworte betont, daß die fünfte Auflage gegenüber der vorhergehenden geradezu als neues Werk anzusehen sei, so hat er damit nicht zuviel gesagt. Diese Metamorphose von Classen's Elektroanalyse kann im Interesse der Sache, des Leserkreises und nicht zum wenigsten des Buches selber nur mit großer Freude begrüßt werden. Es ist hier nicht der Ort, auf die zahlreichen Mängel der Vorgängerin zurückzukommen, es möge nur gleich hier anerkannt sein, daß sich die vorliegende Auflage von ihr überaus vorteilhaft unterscheidet. Das Tatsachenmaterial hat eine sehr bedeutende Vermehrung er-

fahren und auch die modernsten Ergebnisse und Hilfsmittel der Elektrolyse sind berücksichtigt. Der allgemeine Teil hat in seiner knapperen Fassung nur gewonnen. Einige Zahlen sind vielleicht von Interesse: 4. Auflage = 147 Seiten allgemeiner Teil, 102 Seiten spezieller Teil; 5. Auflage = 111 Seiten Einleitung, 214 Seiten Anwendungen. Ein großer Teil des früher gebotenen allgemeinen Teil konnte also wegfallen, ohne daß die Einleitung an Gehalt verloren hätte; im Gegenteil: sie ist wesentlich reichhaltiger als früher. So darf man denn auch damit einverstanden sein, daß außer zahlreichen Apparaten, welche schon längst in die elektroanalytische Rumpelkammer gehörten, auch Abbildung und genaue Beschreibung der elementarsten Hilfsmittel, wie Amperemeter u. s. w., deren Kenntnis eben jeder, der ein Lehrbuch der praktischen Elektrolyse in die Hand nimmt, mitbringen muß, gestrichen worden sind, um für Wichtigeres Platz zu schaffen. Im angewandten Teile ist von der früheren Vorherrschaft der Oxalat-Methoden nichts mehr zu spüren; ihre Anwendung ist in vollkommen sachgemäßer Weise neben den sonstigen Methoden auf das Erforderliche beschränkt. — Bei den Anwendungen der Elektrolyse hat der Berichterstatter zu nennenswerten Ausstellungen keine Veranlassung gefunden. Nur die Seite 129 wiedergegebene Annahme Hollard's von einer Komplexbildung in Schwefelsäurelösung wäre besser weggelassen worden. Die theoretischen Betrachtungen sind eine Schattenseite der sonst so willkommenen „Metallanalyse“ von Hollard und Bertiaux. Zum einleitenden allgemeinen Teile sind einige Berichtigungen erforderlich. Vor allen Dingen sei eine Behauptung richtig gestellt, die in fast allen Büchern über Elektrolyse zu finden ist. Es handelt sich um die Rolle gewisser Badzusätze, z. B. des Ammoniumsulfats zu ammoniakalischen Lösungen oder des Ammoniumoxalats (vgl. S. 18). Diese „Leitsalze“ sollen die Leitfähigkeit des Elektrolyten erhöhen und dadurch die Abscheidung des fraglichen Metalls beschleunigen. Dieser Annahme liegt der große Irrtum zugrunde, daß unter diesen Umständen der gesamte das Bad passierende Strom wirklich zur Metallfällung ausgenutzt wird. Das kann der Fall sein, und zwar dann, wenn die kathodischen Zersetzungsprodukte (z. B. Wasserstoff) durch den Elektrolyten depolarisiert werden (schwefelsaure Kupfervitriollösung des Voltameters), wenn es sich also um die Abscheidung edlerer Metalle oder solcher mit hoher Überspannung handelt, es trifft aber in den meisten praktisch angewandten Fällen sicher nicht zu. Solange die Spannung unterhalb der Zersetzungsspannung des „Leitsalzes“ bleibt, ist es also in der Regel überhaupt wirkungslos, und oberhalb dieses Wertes wird die Vermehrung der Leitfähigkeit durch die Zersetzung des Leitsalzes bedingt, ist also an sich für den Fortgang der Metallabscheidung belanglos. Sehr wichtig ist aber die starke Durchrührung des Elektrolyten infolge der hierbei auftretenden stärkeren Gasentwickelung, und auf diese Konvektionsvermehrung ist die günstige Wirkung von „Leitsalzen“ in der Regel zurückzuführen. S. 7 ist zu erwähnen, daß die dort mitgeteilte Massenwirkungsbeziehung nur für binäre Elektrolyte gilt. Auf derselben Seite sind die Begriffe Konzentration und Molekularnormalität verwechselt worden. S. 10 werden einige Beispiele zur experimentellen Prüfung des Faraday'schen Gesetzes empfohlen. Wer den Versuch macht, wird an der Cuprichlorid- und Ferrichloridlösung wenig Freude erleben. Die Beispiele sind nur theoretisch zu verwenden. S. 19 unten sind chemische Arbeit und Transport von Materie gleichgesetzt; das ist an sich unrichtig, und auch die Beziehung zur Stromleitung ist nicht korrekt (vgl. Kupfervoltameter). S. 34 ist als Kriterium für die Überschreitung der Zersetzungsspannung angegeben, daß ein in den Stromkreis gelegtes Galvanometer einen dauernden Ausschlag gibt; dies geschieht aber auch unterhalb der Zersetzungsspannung (Reststrom). S. 38 sind irrtümlich Cadmiumnormalelement und Weston-Element identifiziert; der Unterschied ist z. B. in Ostwald-Luther's Hand- und Hilfsbuch zu finden. Der Faden des Kapillarelektrometers kann je nach der Richtung des Stromes fallen oder steigen (S. 46). S. 52 und 104 wird die Komplexbildung besprochen. Das als Unterscheidungsmerkmal zwischen Komplexen und Doppelsalzen aufgestellte Ausbleiben eines Teiles der üblichen Reaktionen ist ein recht unglücklich gewähltes Kriterium. Es kommt auch dabei noch ganz auf die Empfindlichkeit der betreffenden Reaktion, die Löslichkeit des fraglichen Niederschlages u. s. w. an. Überdies gibt es ganz sicher zwischen beiden Arten von Systemen alle möglichen Übergänge. Maßgebend für die Stabilität eines Komplexes und damit für das Ausbleiben oder Eintreten irgend einer Reaktion ist die sogen. „Komplexkonstante“, eine vielfach quantitativ bestimmbare Größe. Der Begriff der Lötung (S. 57 unten) setzt stets die Anwendung eines Bindemetalls, eben des Lotes, voraus. Platinelektroden (Kathoden) können mit Gold gelötet oder aber auch einfach geschweißt werden. S. 63 wäre als Normaltypus der Drahtnetzelektrode besser die offene, gewöhnlich gebrauchte Form, die viel bequemer zu handhaben ist, abgebildet werden. S. 65 wird die Wirkung der Erwärmung des Bades z. T. auf Erhöhung der Leitfähigkeit zurückgeführt. Für Elektrolysen mit konstanter Stromstärke ist das ohne Bedeutung. Die auch hier zu beobachtende Beschleunigung ist in sehr vielen Fällen einfach der Erhöhung von Konvektion und Diffusion zu verdanken. — Abgesehen von diesen wenigen Ausstellungen ist auch der einleitende Teil sachgemäß und klar. Es ist nicht daran zu zweifeln, daß die neue Auflage der Classen'schen Elektrolyse sich zahlreiche neue Freunde erwerben wird. Man kann das Buch in seiner gegenwärtigen Form, die bei einer nochmaligen Verjüngung hoffentlich absolut einwandfrei werden wird, jedem Elektrochemiker mit gutem Gewissen empfehlen. *A. Thiel.*

Schweizerisches Lebensmittelbuch. Methoden für die Untersuchungen und Normen für die Beurteilung von Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen. Vierter Abschnitt: Eier und Eierkonserven, Fruchtsäfte und Fruchsirupe, Konfitüren und Gelees, künstliche kohlensaure Wässer und Limonaden, Honig, Preßhefe, Gebrauchsgegenstände und Petroleum. Im Auftrage des Schweizerischen Departements des Innern bearbeitet vom Schweizerischen Verein analytischer Chemiker. Zweite, revidierte Auflage. Gr. 8⁰, VIII und 43 Seiten. Bern 1907. Druck und Verlag von Neukomm & Zimmermann. — Nach dem Vorworte sind die 7 Kapitel dieses Abschnittes von folgenden Verfassern bearbeitet: 1. Eier und Eierkonserven von Dr. E. Schumacher-Luzern und Dr. E. Holzmann-Zürich; 2. Fruchtsäfte, Fruchtsirupe, Konfitüren und Gelees von Prof. Dr. H. Kreis-Basel und Dr. E. Ackermann-Genf; 3. Künstliche kohlensaure Wasser und Limonaden von Dr. A. Bertschinger-Zürich und Prof. Dr. H. Kreis-Basel; 4. Honig von Dr. E. Holzmann-Zürich und Prof. F. Seiler-Lausanne; 5. Preßhefe von A. Laubi-Zürich und E. Rieter-Zürich; 6. Gebrauchsgegenstände von Prof. Dr. G. Nußberger-Chur und Prof. A. Bieler-Zug; 7. Petroleum von Dr. H. Rufi-Bern und Prof. Dr. J. Werder-Aarau. — Die Revionsanträge dieser Subkommissionen sind ebenso wie bei der Bearbeitung der vorhergehenden Abschnitte den Vereinsmitgliedern zur Einreichung von Bemerkungen gedruckt vorgelegt und hierauf von der aus 15 Mitgliedern, meist amtlichen Chemikern, bestehenden „Lebensmittelbuch-Revisionskommission durchberaten und durch Beschlüsse festgestellt. — Das Schweizerische Lebensmittelbuch steht bekanntlich hinsichtlich der Beurteilung der Nahrungsmittel durchweg auf dem gleichen Standpunkt wie die deutschen „Vereinbarungen"; sein Standpunkt ist stellweise noch etwas strenger als der der „Vereinbarungen", indem z. B. Zusätze, die die „Vereinbarungen" unter Deklaration zulassen, im Schweizerischen Lebensmittelbuche überhaupt als unzulässig erklärt werden. Die Sorgfalt und Präzision, mit denen das Schweizerische Lebensmittelbuch bearbeitet ist, sind den deutschen Fachgenossen hinreichend bekannt; es bedarf daher keiner weiteren Empfehlung. *A. Bömer.*

Dr. Oskar Brefeld, Geh. Reg.-Rat und ord. Prof. der Botanik: Die Kultur der Pilze und die Anwendung der Kulturmethoden für die verschiedenen Formen der Pilze, nebst Beiträgen zur vergleichenden Morphologie der Pilze und der natürlichen Wertschätzung ihrer zugehörigen Fruchtformen. Münster i. W. Komm.-Verlag von Heinrich Schöningh. 1908. — In dem vorliegenden 14. Bande der Untersuchungen aus dem Gesamtgebiete der Mycologie hat Brefeld die wichtigsten Ergebnisse zusammengefaßt, welche er in 40-jähriger Forscher-Arbeit auf seinem Spezialgebiete der Mycologie festgestellt hat. In dieser kurzen Zusammenfassung stellt das Werk zugleich ein mycologisches Praktikum dar, in welchem die Grundzüge der vergleichenden Morphologie dargestellt sind. Im Vordergrunde der ganzen Behandlung stehen die Kulturmethoden, welche vom Verf. selbst begründet und im Laufe der Jahre für die sämtlichen Formen der Pilze spezialisiert worden sind. Das Buch umfaßt zwei Abschnitte, in dem ersten ist die Entwickelungsgeschichte der Pilze auf kultureller Grundlage behandelt und zugleich die biologische Eigenart, die Verschiedenheit in der Ausbildung der Fruchtformen, sowie die Erzeugung der Sporen im allgemeinen dargestellt. Der zweite Abschnitt des Buches enthält sodann die spezielle Anwendung der Kulturmethoden auf die verschiedenen Pilzformen im engeren. Hier kommt in der ganzen Gliederung des behandelten Stoffes das auf vergleichend morphologischer Basis aufgebaute System der Pilze, welches der Verf. ausschließlich auf den Resultaten eigener Arbeiten begründet hat, in klarer allgemein verständlicher Form zum Ausdruck. Brefeld leitet bekanntlich die Fadenpilze in ihrer Abstammung von den oogam und isogam differenzierten Algen ab. Während die oogame Reihe, welche noch alle Charaktere der in Wasser lebenden Algen in ihren Fortpflanzungsorganen beibehält, nur in einer kleinen Formenreihe vertreten ist, erreicht die isogame Reihe die weitgehendste Differenzierung. Schon die einfachste in Sporangien fructifizierende Gruppe der Zygomyceten besitzt in ihren membranführenden, für den Dauerzustand bestimmten Sporen, sowie in den Einrichtungen für die Entlassung der Sporangiensporen besondere Anpassungen an die terestrische Lebensweise. Als eine weitergehende Anpassung in dieser selben Richtung sind auch die Konidien zu betrachten, welche auf besonders gestalteten Trägern gebildet werden und mit Leichtigkeit durch die Luft verstäuben. Zwischen diesen beiden Hauptfruchtformen, den Sporangien und den Konidien, ist eine dritte Nebenfruchtform, die Chlamydosporen, gleichsam als Nebenfruchtform in den Entwickelungsgang eingeschaltet. Aus den Sporangien der niederen Pilze werden durch Formsteigerung die Hemiasken und die Asken der Askomyceten, aus den Konidienträgern die Hemibasidie und die Basidien der Basidiomyceten in getrennten parallellaufenden Reihen gebildet. Zugleich mit dieser Formsteigerung vollzieht sich die Abspaltung besonders gestalteter Nebenfruchtformen in Konidien und Chlamydosporen. In den sporangienbezw. askenbildenden Reihe kommen die Haupttypen der Hemiasci und der karpoasken Askomyceten zur Behandlung, in der konidien- bezw. basidientragenden Reihe die Hemibasidii (mit den Ustilagineen), die Protobasidiomyceten und die Autobasidiomyceten. In der letztgenannten

Reihe werden die Gruppen der Exobasidii, der gymnokarpen, hemiangiokarpen und der angiokarpen Autobasidiomyceten nacheinander behandelt. Am Schlusse wird die Vergleichstellung der beiden Formtypen der höheren Pilze, der Basidiomyceten und der Askomyceten in ihren homologen Fruchtformen, ihre Pleomorphie und biologische Eigenart, sowie ihre Vergleichstellung zu der grünen Reihe der Pflanzen anschaulich geschildert. Wie bereits hervorgehoben wurde, sind hier zum ersten Male die Brefeld'schen Kulturmethoden ausführlich und im Zusammenhange mitgeteilt worden. Die Bereitung der sterilen Nährlösungen, die Tröpfchenkultur auf Objektgläsern, die Gewinnung reinen Sporenmateriales, die Isolierung der einzelnen Sporen, der Schutz der jungen Mycelkulturen gegen das Eindringen fremder Pilzkeime ist für die einzelnen Formen angegeben worden unter Ausführung der weiteren kulturmethodischen Hilfsmittel, durch welche es gelingen kann, den Höhepunkt der Entwickelung und die Ausbildung der höchsten Fruchtformen zu erreichen. Abbildungen sind dem Buche zwar nicht beigegeben, doch ist stets angegeben, an welchen Stellen in den voraufgegangenen 13 Bänden des Werkes sie einzusehen sind; auch hat der Autor in dem Buche ganz besonders auf diejenigen Fragestellungen hingewiesen, an welche die weiteren Forschungen anzuknüpfen haben. Das Buch wird jedem, der sich in das Gebiet der Mycologie einarbeiten und darin betätigen will, außerordentlich wertvoll sein. *Richard Falck.*

Dr. Herm. Hager, Das Mikroskop und seine Anwendung. Handbuch der praktischen Mikroskopie und Anleitung zu mikroskopischen Untersuchungen. Nach dem Tode des Verfassers vollständig umgearbeitet und in Gemeinschaft mit Regierungsrat Dr. O. Appel, Privatdozent Dr. G. Brandes und Prof. Dr. Th. Lochte neu herausgegeben von Dr. Carl Mez, Prof. der Botanik an der Universität Halle. Zehnte, stark vermehrte Auflage. Mit 463 Textfiguren. In Leinwand gebunden Preis 10 M. — Die zehnte Auflage, die der neunten schon nach drei Jahren gefolgt ist, zeigt wiederum gänzliche Umarbeitungen mancher Kapitel und wesentliche Erweiterungen der anderen. Die zum Teil unzulänglichen Abbildungen der früheren Auflagen sind durch bessere ersetzt worden. Besonders die Abschnitte über Pflanzenkrankheiten haben dadurch wesentlich gewonnen. Im ganzen ist das Buch gegen seine Vorgänger wieder erheblich praktischer geworden. Die Theorie des Mikroskops, seine mechanische Einrichtung, Prüfung, Behandlung und Gebrauch werden auf 100 Seiten behandelt. Daran schließt sich dann ein zweiter, rund 300 Seiten starker Teil, in dem die mikroskopischen Objekte, besonders die praktisch wichtigen aufgeführt werden. Den Nahrungsmittelchemiker wird hier besonders der 100 Seiten starke Abschnitt über Gegenstände von höheren Pflanzen interessieren. Die einzelnen Kapitel sind hier durchweg gut behandelt und mit zahlreichen brauchbaren Abbildungen versehen. Auch die pilzlichen Verunreinigungen sind ausführlich behandelt. Ein anderer, auch etwa 100 Seiten starker Abschnitt beschäftigt sich mit Gegenständen aus dem Pilzreich. Das Kapitel über Verfälschung der Trüffeln, Pilzvergiftungen, Hausschwammuntersuchungen wird dem Chemiker an Nahrungsmittellaboratorien sehr erwünscht sein, da leichter zugängliche ähnliche Zusammenstellungen kaum bestehen. Es folgen dann die Kapitel über Schimmelpilze, Pflanzenkrankheiten, Hefepilze, Wasserpilze und Bakterien. Das Bakterienkapitel befriedigt nicht ganz. Der Arzt, der in die Verlegenheit kommt, pathogene Bakterien diagnostizieren zu müssen, wird von vornherein zu anderen Büchern greifen. Wenn aber der Mikroskopiker an öffentlichen Laboratorien sich verleiten läßt, derartige Untersuchungen an der Hand der gegebenen Vorschriften auszuführen, so wird er oft zu gefährlichen Trugschlüssen gelangen. Am besten wäre es wohl, außer den in öffentlichen Laboratorien öfter verlangten Sputum-, Gonokokken- und ähnlichen Untersuchungen die Dinge, die nun einmal in ein hygienisches Laboratorium gehören, zu streichen. Für eine befriedigende ausführliche Behandlung dürfte kaum Platz vorhanden sein. Dagegen könnte das ganz unzulängliche Kapitel über Bakterien als Gärungserreger erheblich vergrößert werden. Es behandelt jetzt nur Essigbakterien, Kefir, Ginger-Beer, und auch diese in einer für die praktischen Zwecke wenig brauchbaren Form. Dieses Kapitel scheint mir das schwächste zu sein. Die tierischen Objekte sind auf etwa 100 Seiten behandelt. Hier überwiegen die den Gerichtsarzt interessierenden Gegenstände. Für den Nahrungsmittelchemiker ist das Kapitel über tierische Gespinstfasern wertvoll. Tierische Parasiten des Menschen und der Pflanzen schließen sich an. Den Schluß bildet ein kurzes Kapitel über Räder- und Urtiere. Wenn man von den oben gemachten Ausstellungen, die in einer sicher bald nötigen Neuauflage leicht beseitigt werden können, absieht, so ist das Werk als ein äußerst wertvolles Werkzeug des Mikroskopikers zu bezeichnen. Die aufsteigende Linie, in der sich die letzten Auflagen bewegen, läßt weitere wesentliche Verbesserungen für die Zukunft hoffen. *A. Spieckermann.*

Dr. H. Miehe, Privatdozent in Leipzig: Die Bakterien und ihre Bedeutung im praktischen Leben. Bd. 12 von „Wissenschaft und Bildung", Einzeldarstellungen aus allen Gebieten des Wissens, herausgegeben von Dr. Paul Herre. 8°. VIII und 141 Seiten mit zahlreichen Abbildungen. Leipzig 1907. Verlag von Quelle & Meyer. Preis 1 M.,

geb. 1,25 M. — Der Verf. hat es verstanden, den Stoff in anregender, leicht lesbarer Form darzustellen, ohne in popularisierende Seichtheit und Geistreichelei zu verfallen. Das Buch bringt in zehn Kapiteln alles Wichtige über Entwickelung der Bakteriologie, Morphologie, Biologie, Systematik der Bakterien, über ihre Bedeutung für Landwirtschaft, Technik, Hygiene. Das Werkchen kann warm empfohlen werden. *A. Spieckermann.*

Dr. ing. Rudolf Schmeitzner, Chemnitz: Grundzüge der mechanischen Abwässerklärung. 16. Heft (2. Gruppe) aus „Fortschritte der Ingenieurwissenschaften". Gr. 8°, 64 Seiten. Mit 17 Figuren im Text und 2 Tafeln. Leipzig 1908. Verlag von Wilhelm Engelmann. Preis 2,40 M. — Der Verf. gibt auf Grund von Besichtigungen und örtlichen Studien in 15 verschiedenen deutschen Städten sowie auf Grund von Rundfragen bei einer Reihe von Gemeinden einen kurzen Überblick über den augenblicklichen Stand der mechanischen Klärung städtischer Abwässer, soweit deren Entwurf und Betrieb Sache des Bautechnikers ist. Chemische und biologische Verfahren sind nur kurz berührt. Da aber die mechanische Klärung neben der biologischen Reinigung jetzt immer mehr in den Vordergrund tritt und die chemische Klärung, von der nach den früheren Darlegungen des Unterzeichneten schon von vorneherein keine Lösung der brennenden Tagesfrage der Abwässerreinigung erwartet werden konnte, immer mehr verdrängt hat und verdrängt, so wird die Schrift nicht nur den Technikern, sondern auch den Gemeinden, die sich mit der Reinigung der Abwässer zu befassen genötigt sind, sehr willkommen sein. Den Schlußfolgerungen des Verf.'s über die Beseitigung und Verwendung des Klärschlammes sowie über die zweckmäßige Gesamtanordnung einer Kläranlage kann man im allgemeinen nur bedingungslos zustimmen. *J. König.*

Berichte über die Tätigkeit von Untersuchungsämtern etc.

Bericht über die Tätigkeit des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Elberfeld für das Jahr 1906. Erstattet von **Dr. J. Heckmann**, Direktor des Chemischen Untersuchungsamtes, unter Mitwirkung des 1. Assistenten **Dr. A. Lauffs**. 1908. 12 S. Gr. 4°. — Die Zahl der untersuchten Proben betrug 3275, wovon 3068 Lebensmittel und Gebrauchsgegenstände, 174 technische, 32 gerichtliche Gegenstände waren. Veranlaßt waren 29 Untersuchungen von Gerichten, 35 von Privaten, 56 aus eigener Veranlassung, die übrigen durch städtische Behörden, darunter 2230 von der Polizeiverwaltung und 561 von der Fleischbeschaustelle. — Es wurden u. a. untersucht: 106 Fleischwaren, 146 Wurst, 6 Konservierungs- und Wurstbindemittel, 1674 Milch, 2 Käse, 97 Butter, 50 Margarine, 120 Oleomargarin, 365 Schweineschmalz, 56 Talg, 4 Öle, 25 Gewürze, 38 Essig, 14 Zuckerwaren, 10 Fruchtsäfte, 29 Marmeladen, 3 Honige, 168 Wasser, 8 Weine, 35 Bier, 1 Kakaoware, 57 Futtermittel, 25 Gebrauchsgegenstände u. s. w. — Fleisch: Hackfleisch enthielt in zwei Fällen 10,5—45,4 mg Schwefeldioxyd in 100 g. Ein holländischer Rollschinken enthielt Borsäure. — Milch: Beanstandung erfolgte wegen Wässerung, Entrahmung oder kombinierter Fälschung. Backhaus-Kindermilch zeigte wiederholt Fettgehalte von 2,39—2,63 %. — Butter: Im allgemeinen war eine Abnahme der Verfälschungen mit Fremdfett bemerkbar. — Fruchtsäfte: Himbeersirup war gewässert. — Marmeladen: Obstkraut enthielt 50—80 % Stärkesirup und war künstlich gefärbt. — Bier: Eine Probe enthielt Saccharin, eine andere Salicylsäure. — Gebrauchsgegenstände: Sämtliche 16 Abziehbilder waren bleihaltig. *C. Mai.*

Bericht über die Tätigkeit des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dortmund im Jahre 1907. Erstattet von **Dr. Gustav Neuhoff**, Vorsteher des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dortmund. Dortmund 1908. 14 S. Gr. 4°. — Im Berichtsjahre wurden 6341 Proben untersucht, von denen 230 = 3,6 % beanstandet wurden und wovon 5867 Lebensmittel und Gebrauchsgegenstände, 67 technische, 412 physiologische und hygienische, und 26 gerichtliche Gegenstände waren. Es wurden u. a. untersucht: 44 Abwasser, 5 alkoholfreie Getränke, 19 Marmeladen, 17 Gebrauchsgegenstände, 13 Bier, 20 Fleischwaren, 153 Wurst, 282 Butter, 7 Spirituosen, 2 Eiernudeln, 4 Hülsenfrüchte, 37 Fruchtsäfte, 4 Müllereierzeugnisse, 16 Honig, 17 Kakaowaren, 3 Käse, 79 Gewürze, 9 Margarine, 9 Wein, 1 Rahm, 794 Schweinefett, 410 Trinkwasser, 4200 Milch, 6 Essig u. s. w. — Wurst: 25 Proben wurden wegen Stärkezusatzes von 0,87—3,25 % beanstandet. In 7 Proben wurde Pferdefleisch nach dem biologischen Verfahren nachgewiesen. — Milch: Die Zahl der Beanstandungen war 2,1 %: 41 Proben waren gewässert mit 10—35 %, 18 Proben waren entrahmt bis 70 %. Der Durchschnittsfettgehalt ist 3,2 %. — Butter: 12 Proben enthielten zu viel Wasser bis 26,35 %, 3 Proben waren mit Fremdfett bis 60 % verfälscht. — Fruchtsäfte: 2 Himbeersäfte waren künstlich gefärbt. — Honig: 1 Probe war künstlich gefärbt. — Alkoholfreies Bier: Der Alkoholgehalt schwankte von 1,06—3,14 %. — Dauerwaren: 1 Probe Büchsenspargel enthielt ,01 % Zinn. *C. Mai.*

Jahresbericht des Städtischen Untersuchungsamtes Hamm i. W. für 1907. Erstattet von **Dr. Franz Litterscheid**, Direktor des Städtischen Untersuchungsamtes. 8 S. 8°. Die Zahl der untersuchten Proben war 1988; davon entfielen 1277 auf Lebensmittel und Gebrauchsgegenstände (216 beanstandet), 52 hygienische und physiologische, 578 technische und 82 gerichtliche Untersuchungen. Veranlaßt waren 298 Untersuchungen von Privaten, 935 von städtischen, die übrigen von anderen Behörden. Es wurden u. a. untersucht: 27 Fleisch (13 beanstandet), 215 Wurst (24), 30 Konservierungs- und Bindemittel (17), 635 Milch etc. (43), 8 Käse (2), 74 Butter (21), 14 Margarine (1), 11 Schweineschmalz, 12 Speisefette und Öle (2), 22 Mehl, Back- und Teigwaren (6), 57 Gewürze (9), 9 Essig (2), 3 Zuckerwaren, 44 Fruchtsäfte etc. (22), 5 Gemüse (4), 8 Honig (3), 7 Spirituosen (4), 30 Wasser (13), 10 Wein (2), 12 Bier (6), 14 Kaffee (11), 3 Kakaowaren, 10 Hefe (10), 15 Gebrauchsgegenstände. — Fleisch: Hackfleisch enthielt Natriumsulfit. — Wurst: Es wurden Mehlzusätze bis 19% festgestellt. — Milch: 12 Proben waren gewässert bis 75%, 1 teilweise entrahmt, 31 enthielten zu wenig Fett. Der durchschnittliche Fettgehalt war bei Frühmilch 3,05, bei Abendmilch 3,57%. — Butter: Grund zur Beanstandung war in 19 Fällen zu hoher Wassergehalt bis 29,05%. Fälschungen mit Fremdfett wurden nicht beobachtet. — Margarine: Der Wassergehalt schwankte von 4—18%. — Gewürze: Sogen. weißes Nelkenpulver bestand aus mit ätherischem Öl durchtränktem Weizengries. — Honig: 1 Probe enthielt 21,67% Saccharose. — Spirituosen: Rum war mit Essenzen und Teerfarben hergestellt. Eierkognak enthielt Stärkesirup und Teerfarbstoff. — Kaffee: Es wurden öfters Proben mit über 10% fremden Überzugstoffen gefunden. Der Überzug von Mineralöl betrug bis 1,3%. *C. Mai.*

Bericht über die Tätigkeit der Städtischen Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel zu Nürnberg im Jahre 1907. Erstattet von dem Vorstande der Anstalt Oberinspektor **H. Schlegel.** Nürnberg 1908. 55 S. 8°. — Von den untersuchten 9653 Proben wurden 82 durch Gerichte, 613 vom Magistrat, 9 von sonstigen Behörden, 131 von Privaten eingesandt und die übrigen von der Anstalt selbst entnommen. Es wurden u. a. untersucht: 18 Fleisch, 11 Wurst, 7025 Milch, 25 Käse, 1313 Speisefette und Öle, 77 Mehl, Back- und Teigwaren, 83 Gewürze, 6 Essig, 18 Zucker, 25 Fruchtsäfte, 16 Gemüse, Fruchtdauerwaren, 19 Honig, 18 Spirituosen, 121 Wasser, 109 Brauselimonaden, 78 Bier, 149 Wein, 13 Kakaowaren, 413 Gebrauchsgegenstände, 4 Konservierungsmittel, 24 Gifte, 8 physiologische Gegenstände, 2 Geheimmittel, 8 Abwasser, 56 technische Gegenstände u. s. w. — Milch: Die Fälschungen haben beträchtlich zugenommen. Bei 309 Stallproben ergaben sich als Durchschnittszahlen für Fett, 3,74, Trockenmasse 12,6%, spezifisches Gewicht 1,0314. — Butter: Der Wassergehalt lag zwischen 6,8—17%. — Margarine: 1 Probe enthielt Natriumbenzoat, eine andere Benzoesäure. 2 Proben enthielten 18—27,4% Wasser. — Oleomargarin: 2 Proben wurden wegen künstlicher Färbung beanstandet. — Krebsbutter bestand zu ²/₃ aus Rindsfett. — Gewürze: Schwarzer Pfeffer war in zahlreichen Fällen schalenhaltig. — Fruchtdauerwaren: Eine Büchse Rosenkohl enthielt 15,46 mg Zinn und 6,6 mg Zink sowie Spuren Kupfer. — Marmeladen: Erdbeer- und Johannisbeermarmelade enthielten 0,02% Salicylsäure und waren künstlich gefärbt. — Honig: Mit Azofarbstoff gefärbte Kunstprodukte wurden als Honig verkauft. — Limonaden: Von 21 Proben enthielten 13 Schaumerzeugungsmittel. — Kakaowaren: Schokoladenplätzchen enthielten Mehl. — Wein: In einem Weißwein konnte Ferrocyankalium nachgewiesen werden. — Gebrauchsgegenstände: Die mit Bleiweiß gedeckten Abziehbilder sind so gut wie ganz aus dem Verkehr verschwunden. — Auf die Einzelheiten des Berichtes ist zu verweisen. *C. Mai.*

Bericht über die Tätigkeit der Chemischen Untersuchungsanstalt der Stadt Leipzig im Jahre 1907. Erstattet von **Dr. Armin Röhrig**, Direktor der Chemischen Untersuchungsanstalt der Stadt Leipzig. Sonderabdruck aus dem Verwaltungsbericht des Rates der Stadt Leipzig auf das Jahr 1907. 58 S. Gr. 8°. — Die Zahl der untersuchten Gegenstände betrug 9916, wovon 191 auf zollamtliche Prüfung von Baumöl, 120 auf die städtische Beschaustelle für ausländisches Fleisch, 337 auf Gerichte und nichtstädtische Behörden, die übrigen auf städtische Behörden entfallen und von denen 1529 = 15,41% beanstandet wurden. Es wurden u. a. untersucht: 292 Fleischwaren, 129 Wurst, 10 Fleischextrakt, 57 Fischwaren, 15 Eier u. s. w., 6156 Milch, 33 Käse, 829 Speisefette und Öle, 354 Mehl, Back- und Teigwaren, 53 Hefe, 176 Gewürze, 81 Essig, 25 Zucker, 35 Obst u. s. w., 162 Fruchtsäfte und Obstkonserven, 152 Fruchtdauerwaren, 67 Honig, 105 Spirituosen, 62 Wein, 24 Bier, 56 alkoholfreie Getränke, 20 Kaffee, 47 Tee, 111 Kakaowaren, 22 Tabak, 379 Gebrauchsgegenstände u. s. w. — Fleisch: Hackfleisch enthielt Sulfite bis 13,3 g im kg. Vielfach wurden benzoesäurehaltige Hacksalze verwendet. — Fischwaren: Krabben enthielten 1,23% Borsäure. — Milch: Beanstandet wurden 8,81% der Proben wegen nicht regulativmäßigen Fettgehaltes, einschließlich Wässerung und Entrahmung und 5,34% wegen Schmutzgehaltes. Der mittlere Fettgehalt aller Proben war 3,25%. — Butter: Die Zahl der Beanstandungen wegen zu hohen Wassergehaltes betrug 27,32%. Der mittlere Kochsalzgehalt war 1,83%. — Mar-

garine: Der Wassergehalt lag zwischen 9,67—17,23%. In der wärmeren Jahreszeit enthielten nahezu alle Proben Benzoesäure bis 0,1%. — Teigwaren: 2 Eiernudeln zeigten einen Borsäuregehalt von 0,036—0,047%. — Frucht- und Gemüsekonserven: Reineclauden enthielten 96 mg Kupfer im kg. Pflaumenmus, Heidelbeeren und Preißelbeeren enthielten Stärkesirup. Büchsenspargel enthielt 0,08% Salicylsäure. — Käse: Zusatz von Kartoffelmehl gab einmal Anlaß zur Beanstandung. — Öle: Ein Nizza-Tafelöl war Erdnußöl. — Müllereierzeugnisse: 25% aller Sagoproben waren aus Kartoffelmehl hergestellt. — Spirituosen: Punschessenzen enthielten Teerfarbstoff. — Alkoholfreie Getränke: Champagnerweiße war saccharinhaltig. — Gebrauchsgegenstände: Eine Signalpfeife bestand nur aus Blei. Abziehbilder enthielten 1,83—5,15 mg lösliches Blei auf 100 qcm Fläche. — Auf die zahlreichen Einzelheiten des Berichtes sei verwiesen. *C. Mai.*

Bericht über die Tätigkeit des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Chemnitz im Jahre 1907 von Dr. A. Behre, Direktor des Chemischen Untersuchungsamtes. Chemnitz 1908. 41 S. 8°. — Untersucht wurden im Berichtsjahre 9226 Gegenstände, und zwar 7527 im Interesse der amtlichen Lebensmittelüberwachung, 104 für städtische Behörden, 9 für Gerichts- und andere Behörden, 129 für Private, 25 für das Fleischbeschauamt, 24 für das Hauptzollamt, 75 aus eigener Veranlassung und 1328 für die Versuchskläranlage. Es wurden u. a. untersucht: 139 Fleisch, 218 Wurst, 4 Fleischextrakt, 17 Fischwaren, 5216 Milch und Molkereinebenerzeugnisse, 61 Käse, 609 Butter, 25 Margarine, 84 Schweinefett, 26 Öle, 108 Mehl, Back- und Teigwaren, 26 Hefe, 170 Gewürze, 105 Essig, 73 Zuckerwaren, 41 Fruchtsäfte, Marmeladen etc., 45 Kakaowaren, 52 Limonaden u. s. w., 94 Wasser, 72 Fruchtdauerwaren, 9 Honig, 40 Spirituosen, 40 Wein, 20 Bier u. s. w. — Wurst: 7 Brühwürstchen enthielten 0,2—3,46% Kartoffelstärke, bei einem Wassergehalt von 50,8—65,4%. — Milch: Der durchschnittliche Fettgehalt aller Vollmilchproben betrug 3,26, nach Abzug der beanstandeten Proben 3,34%. Buttermilch war meist gewässert. — Käse: 2 Harzkäse enthielten 0,062% Borsäure. — Butter: In mehreren Fällen betrug der Kochsalzgehalt über 5—8,36%. — Müllereierzeugnisse: Graupen zeigten Gehalte von 0,43—0,58% an durch Chloroform abschlämmbaren Bestandteilen. Hirse war wiederholt gefärbt. — Fruchtsäfte: Citronensaft war gewässert oder künstlich hergestellt. — Marmeladen: Apfelmarmelade enthielt 50% Stärkesirup und Teerfarbe. — Dauerwaren: Senfgurken enthielten Salicylsäure von 0,557—1,042%. — Honig: Der Aschengehalt von 6 garantiert reinen Proben lag zwischen 0,166,—0,057%. — Kakaowaren: Der Fettgehalt von 21 Kakaopulvern lag zwischen 15,8—27,4%. — Auf die Einzelheiten des Berichtes sei verwiesen. *C. Mai.*

Jahresbericht des Städtischen chemischen Untersuchungsamtes Konstanz für das Jahr 1907. Von **A. Wingler**. — Im Berichtsjahre wurden 1798 Untersuchungen ausgeführt, von denen 967 auf staatliche Verwaltungsbehörden, 58 auf Gerichte, 180 auf Gemeindebehörden und 593 auf Private entfallen. Es wurden u. a. untersucht: 12 Bier, 45 Butter, 6 Dörrobst, 6 Essig, 5 Fruchtsäfte, 56 Gemüsekonserven, 8 Gewürze, 8 Honig, 6 Käse, 3 Kaffee, 6 Kakaowaren, 7 Margarine, 11 Mehl, 700 Milch, 15 Schweinefett, 5 Öle, 4 Spirituosen, 179 Suppenwürze, 3 Tee, 167 Trinkwasser, 182 Wein, 105 Wurst, 39 Gebrauchsgegenstände u. s. w. — Butter: Wegen zu hohen Wassergehaltes über 18% mußten 7, wegen Verfälschung mit Fremdfett 2 Proben beanstandet werden. Butterschmalz war einmal mit Margarine und einmal mit Schweinefett verfälscht. — Gemüsekonserven: Bei 17 Proben Erbsen und Bohnen lag der Kupfergehalt über 30 mg, bei 14 Proben über 50 mg im kg. — Honig: 2 Proben waren mit Stärkesirup, 1 mit Rohrzucker verfälscht. 2 Tafelhonige erwiesen sich als mit Teerfarbe aufgefärbte Havannahonige. — Milch: 12,4% der Proben wurde beanstandet, davon 49 wegen Schmutzgehaltes, 21 wegen Entrahmung, 10 wegen Wässerung. Als Mittelwerte wurde festgestellt 1,0319 für spezifisches Gewicht, 3,68% für Fett, 8,97% für fettfreie Trockenmasse. *C. Mai.*

23. Jahresbericht über die Tätigkeit des Chemisch-technischen Laboratoriums und städtischen Untersuchungsamtes zu Heilbronn a. N. im Jahre 1907. Erstattet vom Vorstande Dr. G. Benz. 29 S. 8°. — Im ganzen wurden 5585 Untersuchungen erledigt, davon 2997 für städtische Behörden und 2588 für andere Behörden und Private. In Ausübung der Lebensmittelüberwachung wurden 2884 Proben untersucht, und zwar 1467 Milch, 75 Butter, 35 Margarine, 70 Schweinefett, 6 Speisefette, 15 Öle, 30 Käse, 92 Fleischwaren, 20 Eier, 46 Mehl, Back- und Teigwaren, 88 Gewürze, 152 Essig, 100 Konditorei- und Spezereiwaren, 10 Fruchtsäfte und Marmeladen etc., 31 Gemüse und Dauerwaren, 21 Spirituosen, 54 Wasser, 46 Bier, 53 Wein, 55 Gebrauchsgegenstände u. s. w. — Milch: Beanstandet wurden 13,1% der Proben; die Beanstandung verteilt sich auf Wässerung 83,9, Entrahmung 8,3, kombinierte Fälschung 2,6, Zusatz von Konservierungsmitteln 1,6, Verdorbenheit 3,1, Gesundheitsschädlichkeit 0,5%. In 6 Fällen waren Stallproben verfälscht. Butter: Der Wassergehalt ging bis 29,3%; 4 Proben waren durch eingeknetetes Schweinefett verfälscht. — Schweinefett: Unter dem Metzgerschmalz wurden einige mit Talg oder Nierenfett verfälschte Proben angetroffen. — Eigelb: Es kommt mit Methylalkohol konserviertes Eigelb im Handel vor. — Fruchtsäfte, Marmeladen etc.: Die als Kunstprodukt kennzeichnende oder Zusätze an-

gebende Deklaration war vielfach ungenügend. — Dauerwaren: Dampfäpfel enthielten beträchtliche Mengen Kochsalz. — Mehl und Brot: In je einem Mehl und einem Brot fanden sich mikroskopisch kleine blaue Farbstoffpartikel. *C. Mai.*

Bericht über die Tätigkeit des Kantonalen chemischen Laboratoriums Basel-Stadt im Jahre 1907. Dem Sanitätsdepartement erstattet von Prof. Dr. **H. Kreis**, Kantons-Chemiker. Basel 1908. 63 S. 8°. — Das Laboratorium erhielt 5797 Aufträge, und zwar 4549 amtliche und 1248 private; es wurden u. a. untersucht: 20 Bier (2 beanstandet), 8 Brot (4), 190 Butter (48), 5 Eier, 261 Essig (49), 139 Fleisch und Wurst (42), 8 Früchte (6), 25 Fruchtsäfte u. s. w. (7), 13 Gemüse und Obstkonserven (2), 157 Gewürze (32), 30 Honig (9), 5 Käse (1), 2 Kaffee (1), 8 Kochsalz, 6 Kakaowaren (2), 9 Konditorwaren (5), 20 Limonaden u. s. w. (11), 9 Mehl, 3049 Milch (195), 40 Speisefette (3), 130 Speiseöle (24), 28 Spirituosen (7), 4 Teigwaren (2), 18 Tee, 462 Wasser, 483 Wein (69), 1 Zucker, 442 technische Gegenstände, 11 Eß-, Trink- und Kochgeschirre (2), 14 Geheimmittel, 18 kosmetische Mittel (6), 6 Spielwaren (2), 6 Tapeten u. s. w. — Butter: Der niedrigste Fettgehalt einer süßen Butter betrug 60 %. — Speiseöle: Sesamöl wurde als Olivenöl verkauft. Olivenöle besaßen bei normalem Geruch und Geschmack Jodzahlen bis 88,4. — Eikonserven aus China waren mit Ameisensäure konserviert. — Fruchtsäfte: Ein Himbeersirup enthielt Ameisensäure. — Gewürze: Von 19 Proben Tafelsenf waren 6 künstlich gefärbt und 4 mit Reisstärke versetzt. — Honig: Der Wassergehalt betrug bei einigen Proben bis 25,2 %. Einige sonst normale Honige enthielten nur 0,02—0,06 % Asche. — Milch: Beanstandet wurden 24 Proben wegen Wässerung und 146 wegen Entrahmung. Das refraktometrische Verfahren zum Nachweise der Wässerung hat sich vorzüglich bewährt. — Wein: Ein südfranzösischer Weißweinmost enthielt 480 mg Schwefeldioxyd im Liter, davon 220 mg in freiem Zustande. — Auf die Einzelheiten des Berichtes sei hingewiesen. *C. Mai.*

Bericht des Kantons-Chemikers des Kantons Bern für das Jahr 1907. Von Prof. Dr. **F. Schaffer.** (Separatabdruck aus dem Verwaltungsberichte der Direktion des Innern.) Bern 1908. 7 S. 8°. — Es kamen 2006 Gegenstände zur Untersuchung, von denen 477 = 23,7 % zu beanstanden waren. Es wurden u. a. untersucht: 4 Bier (1 beanstandet), 5 Brot und Teigwaren (2), 38 Butter (12), 105 Spirituosen (41), 8 Essig (4), 12 Fleischwaren (6), 5 Gemüse (2), 6 Gewürze (2), 18 Honig (7), 8 Kaffee und Ersatzmittel (3), 32 Kakaopräparate (2), 3 Käse (1), 12 Mehl (2), 409 Milch (104), 60 Sirup (42), 33 Speisefette und Öle (10), 14 Suppenpräparate (2), 228 Wasser (70), 387 Wein (78), 5 Zucker (1), 542 Gebrauchsgegenstände (57), 39 Geheimmittel (12), 25 gerichtliche Gegenstände (15). — Milch: 41 Proben waren gewässert, 6 entrahmt und 57 fehlerhaft oder verunreinigt. — Schweinefett: Eine Probe enthielt 40 % Baumwollsamenöl; eine andere bestand aus letzterem und Preßtalg. — Wein: Beanstandet wurden 12 Proben als Kunstwein, 11 als Tresterwein, 14 als gallisiert, 7 als gestreckt, 13 als übermäßig geschwefelt, 3 als übermäßig gegipst, 4 als alkoholisiert und 14 als verdorben. — Fruchtsäfte: Himbeersaft und -sirup waren meist Kunstprodukte. — Honig: Eine Probe enthielt 36,57 % Glykose und 24,36 % Saccharose. *C. Mai.*

Jahresbericht des Thurgauischen kantonalen Laboratoriums für 1907. Von **A. Schmid**, Kantons-Chemiker. 31 S. 8°. — Es gelangten 2733 Gegenstände zur Untersuchung, und zwar u. a.: 817 Milch (110 beanstandet), 226 Butter und Speisefette (30), 4 Käse (1), 248 Fleischwaren (26), 161 Mehl, Back- und Teigwaren (7), 17 Kaffee und Ersatzmittel (13), 1 Tee, 728 Spirituosen (181), 18 Limonaden (4), 103 Gewürze (15), 13 Früchte und Gemüse (9), 80 Essig (38), 124 Speiseöle (14), 2 Honig, 107 Wasser, 34 technische und Gebrauchsgegenstände, 11 pathologische, 14 gerichtliche und 30 sonstige Gegenstände. Veranlaßt waren 156 Untersuchungen von kantonalen Behörden, 3 von Bezirksbehörden, 2269 von Gemeindebehörden und 305 von Privaten. — Milch: Beanstandet wurden 21 Proben wegen Wässerung, 4 wegen Entrahmung, 26 wegen Verunreinigung, 9 wegen zu geringer Haltbarkeit; von den gewässerten Proben hatten 6 einen Wasserzusatz von 5—10 %. — Butter: 8 Proben hatten ungenügenden Fettgehalt; bei weitaus den meisten Proben lag der Fettgehalt zwischen 84 und 87 %. — Wurst: Eine Salami besaß einen Kochsalzgehalt von 8,3 %. — Wein: Beanstandet wurden 137 Proben als unreell, 28 als krank, 10 als verdorben und 3 als unreell und verdorben. Ein Wein enthielt Saccharin. — Spirituosen: Ein Zwetschgenwasser besaß zu hohen Blausäuregehalt. — Gewürze: Ein Safransurrogat bestand ausschließlich aus Teerfarbstoff; ein Senf war mehlhaltig; 4 Anis enthielten scharfkantige Steinchen. *C. Mai.*

Bericht über die Tätigkeit des St. Petersburger städtischen Untersuchungsamtes in den Jahren 1904 und 1905. Mitgeteilt vom Direktor Professor Dr. med. **S. A. Prschibyteck.** (Manuskript.) — An der chemischen Abteilung des städtischen Untersuchungsamtes von St. Petersburg sind 4 Chemiker tätig, von denen in der Berichtszeit die Untersuchung von 4679 Proben erledigt wurde. Es wurden u. a. untersucht: 101 Brot (72 beanstandet), 513 Butter (296), 269 Milch (27), 28 Rahm (7), 48 Käse (25), 1038 Fleisch und Schinken (217), 82 Wurst (24), 124 Fischkonserven (70), 29 Kaviar, 92 Teigwaren, 128 Konditor-

waren, einschließlich Marmeladen, 131 Fruchtsäfte u. s. w., 155 Limonaden, Meth u. s. w., 300 Kwas, 259 Gemüsekonserven, 32 Mineralwasser (16), 26 irdene Geschirre, 111 Konserven für das Heer. — Brot: 56 Proben waren schlecht ausgebacken, wobei der Wassergehalt 53,2% erreichte. — Butter: 234 Proben waren ranzig oder schmutzig, 62 Proben waren mit Fremdfetten verfälscht, wobei Sonnenblumenöl das beliebteste Fälschungsmittel bildet. — Milch: 13 Proben waren gewässert, 1 Probe war mit Soda und 1 mit Stärkekleister versetzt; öfters war die Milch gesäuert oder enthielt viel Schmutz. — Rahm: 2 Proben enthielten Natriumbicarbonat; die Hälfte der untersuchten Proben enthielt nur 6,5—10% Fett. — Käse: 25 Proben waren ungenießbar. — Fleisch und Wurst: Schweinefleisch und Schinken zeigten in 151 Fällen Fäulniserscheinungen und 66 Proben enthielten Finnen. 1 Wurst enthielt Teerfarbe, 6 Proben hatten hohen Mehlgehalt. — Fischkonserven: 22 Proben enthielten Salicylsäure, 34 Borsäure und 2 beide zugleich. Von 12 Kaviarproben enthielten 10 Borsäure. — Teigwaren: Nudeln enthielten 11-mal Teerfarben und 4-mal Kurkuma. — Limonaden: 28 Proben enthielten Teerfarben, 58 Proben Saccharin. — Kwas, das russische Nationalgetränk, enthielt meist Saccharin und war vielfach sehr unreinlich hergestellt, 1 Probe enthielt Teerfarbe. Obst- und Gemüsekonserven: 9 Gemüse enthielten Salicylsäure, 13 waren gekupfert. Pflaumenmus enthielt Salicylsäure, Tomatenmus Zink. — Konserven für das Heer: Die meisten verdarben schnell und hatten wenig Nährwert. Maggi's Fleischbrühe mit Gemüse enthielt 61,4% Kochsalz; 4 Suppengerichte enthielten erhebliche Mengen Zink.

C. Mai.

Bericht über die Tätigkeit des St. Petersburger städtischen Untersuchungsamtes im Jahre 1906. Mitgeteilt vom Direktor Professor Dr. med. S. A. **Prschibyteck.** (Manuskript). — Im Berichtsjahre wurden 10788 Untersuchungen ausgeführt, und zwar 2098 chemische und 8690 bakteriologische. Es wurden u. a. untersucht: 453 Butter, 118 Roggenmehl und Schwarzbrot, 2846 Trinkwasser, 119 Milch, 275 Fleisch, 29 Wurst, 29 Kochgeschirre, 56 Fischkonserven, 120 Kwas. — Butter: 26,9% der Proben wurden als ranzig, schmutzig oder wegen talgiger Beschaffenheit, 15,7% wegen Verfälschung beanstandet. — Brot: 45 Proben wurden wegen zu hohen Wassergehaltes (bis 53%) beanstandet. — Mehl: Von 39 Proben Roggenmehl enthielten 6 Mutterkorn. — Milch: 16 Proben waren gewässert, 1 enthielt Natriumbikarbonat und 9 waren verdorben. — Wurst: Mehrmals wurden Teerfarben verwendet. — Gebrauchsgegenstände: Stanniol zum Verpacken von Tee war Walzblei. Die bleihaltige Glasur irdener Geschirre war ungenügend. — Fischkonserven: In 18% der Proben wurden Borsäure oder Salicylsäure angetroffen. Von 7 Proben frischen Kaviars enthielten 4 Borsäure. — Limonaden, Konditorwaren u. s. w.: Die Verwendung von Saccharin und Teerfarben greift immer mehr um sich. — Kwas: 82% der Brotkwasproben und 81,3% der Moosbeerquasproben enthielten Saccharin. — Obstkonserven: Marmeladen, Obstmus u. dergl. enthielten oft Salicylsäure. *C. Mai.*

Bericht des Senior-Analytikers beim Ackerbau-Ministerium am Cap der guten Hoffnung, für das Jahr bis 31. Dezember 1907. Von **Chas. F. Juritz,** 25 S. Gr. 4°. — Die Zahl der untersuchten Gegenstände betrug 3370, von denen 2636 auf das Hauptlaboratorium in Kapstadt und 734 auf das Laboratorium in Grahamstown entfallen. Von 2249 Proben Nahrungs- und Genußmitteln waren 230 = 10,2% zu beanstanden. Es wurden u. a. untersucht: 1248 Milch (54 beanstandet), 168 Kaffee (28), 155 Cichorie (8), 154 Pfeffer (25), 127 Spirituosen (16), 120 Essig (51). — Milch: Die früher öfter beobachteten Zusätze von Formaldehyd haben aufgehört; dagegen enthielten 3 Proben Borsäure. Der durchschnittliche Fettgehalt war in Kapstadt 3,69, in Kimberley 4,44%. — Butter: 1 Probe enthielt 85% Fremdfett; eine andere Borsäure. — Gewürze: Pfeffer war mit Nußschalen, Olivenkernen und Reis verfälscht. Senf enthielt mit Kurkuma gefärbtes Mehl. — Schweinefett enthielt Rindsfett und Baumwollstearin. — Wein enthielt Salicylsäure. *C. Mai.*

Freie Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker.

Als Mitglieder wurden bis zum 17. September angemeldet:

1. Konrad Frerichs, Nahrungsmittelchemiker am Chemischen Untersuchungsamte der Stadt Dresden, } durch Dr. Beythien-Dresden.
2. Dr. Fritz Achterfeldt, Assistent am Chemischen Untersuchungsamte der Stadt Duisburg. } durch Dr. Lehnkering-Duisburg.

Der Geschäftsführer:
C. Mai.

Schluß der Redaktion am 26. September 1908.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck der Kgl. Univ.-Druckerei von H. Stürtz in Würzburg.

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 8. 15. Oktober 1908. 16. Band.

Über die Untersuchung des Jamaika- und Kunst-Rums und zur Kenntnis des typischen Riechstoffes des Jamaika-Rums.

Von

Inspektor **Dr. Karl Micko.**

Mitteilung aus der Staatlichen Untersuchungsanstalt für Lebensmittel in Graz.

I. Über die Untersuchung des Jamaika- und Kunst-Rums.

Einer der wertvollsten und geschätztesten Branntweine des Welthandels ist der Jamaika-Rum. Was ihn so wertvoll macht, ist wohl sein besonderes, eigentümlich fruchtartiges, nicht nachahmbares Aroma. Da der Jamaika-Rum in den Tropen hergestellt wird, ist es leicht verständlich, daß er, abgesehen von seinem hohen Werte an Ort und Stelle, durch den Transport, die Zölle u. s. w. auf den mitteleuropäischen Märkten einen um so höheren Preis erreicht.

Der konzentrierte Rum, im Handel als „Original-Rum" bezeichnet, ist dem Durchschnittskonsumenten so teuer, daß er vor seinem hohen Preise meistens zurückschreckt. Es ist daher im Kleinhandel allgemein üblich, daß der Jamaika-Rum gestreckt wird, wodurch sein Preis je nach der Stärke der Verdünnung derart herabsinkt, daß er von dem Konsumenten zu einem ihm annehmbaren Preise bezogen werden kann. In vielen soliden Geschäften ist es üblich, den Gehalt der gestreckten Ware an Original-Rum in Graden auszudrücken und der Streckung entsprechend den Preis zu bemessen. In der Regel werden in den Geschäften mit größerem Detailabsatz mehrere Streckungen geführt, um auch den weniger anspruchsvollen Konsumenten den Bezug des Jamaika-Rums zu ermöglichen. Für den Konsumenten ist es aber vorteilhafter, wenn er Original-Rum bezieht und die Streckung selbst vornimmt. Denn erstens übt er dadurch die Kontrolle über den wahren Gehalt der Streckung an Original-Rum selbst aus und zweitens fällt der Preisaufschlag, den der Händler für die Streckung selbst und für verschiedene Spesen eintreten läßt, fort.

Die Streckung mit Sprit ist insofern bei manchen ester- und aromareichen Rumsorten geradezu notwendig, weil sie in konzentriertem Zustande im Geschmack nicht zusagend sind. Es ist eine Eigentümlichkeit derartiger stark konzentrierter Rume, daß erst nach der Streckung mit Sprit das feine Rumaroma zur Geltung kommt. Ich will bezüglich dieses Punktes nur ein Beispiel aus der Praxis anführen. Es kam nämlich vor, daß unserer Anstalt ein Jamaika-Rum zur Untersuchung übergeben wurde, den der Käufer zu einem hohen Preis bezogen hatte, der aber angeblich wegen seines widerlichen Geschmackes als Zusatz zum Tee nicht zu gebrauchen war. Ich

konnte mich aber durch die Untersuchung bald überzeugen, daß ein stark konzentrierter Rum vorlag, dessen Geschmack tatsächlich nicht zusagte. Erst nach der Streckung mit 60%-igem Sprit entwickelte sich das feine Aroma und der feine Geschmack des Jamaika-Rums.

Bei dem hohen Werte, den der Jamaika-Rum hat, ist es leicht erklärlich, daß man sich frühzeitig bemüht hat, dieses Erzeugnis der Tropen nachzumachen. Man hat versucht, auch in Europa aus der Zuckermelasse Rum herzustellen; es gibt zahlreiche Rezepte zur billigen Herstellung des Rums; man kennt eine Reihe der Ester, die im Jamaika-Rum vorkommen, so die Ester der Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Caprinsäure, welche in beliebiger Menge und beliebiger gegenseitiger Mischung zu haben sind. Aber alles Bemühen, den Jamaika-Rum in seinem charakteristischen Aroma nachzuahmen, ist bis auf den heutigen Tag gescheitert.

Wie wenig die Nachahmung des Jamaika-Rums von Erfolg bisher begleitet war, beweist der Umstand, daß Kenner des Jamaika-Rums die Nachahmungen leicht am Geruch und Geschmack mit Sicherheit erkennen. Wir kennen auf dem europäischen Markte manche Branntweine, deren Nachmachung mit weit größerem Erfolge gelungen ist, als die des Jamaika-Rums. Ich will nur den Kognak erwähnen, dessen Nachmachung mit einem derartigen Geschick ausgeführt wird, daß die durch die chemische Analyse ermittelten Zahlen heute für die Beurteilung meistens versagen. Jedenfalls kann ein Kognak auf die analytischen Werte des echten Kognaks vollkommen eingestellt werden und auch die praktischen Kognak-Sachverständigen sind in ihrem Urteil heute bei weitem nicht mehr so sicher wie ehedem. Der praktische Sachverständige für Rum dagegen hat es viel leichter mit seiner Aufgabe als der Kognak-Sachverständige. Der geruchsempfindliche Analytiker aber kann nicht nur den Jamaika-Rum von Kunst-Rum sicher unterscheiden, sondern er ist auch in der Lage, selbst geringe Mengen Jamaika-Rum, welche dem praktischen Sachverständigen bereits entgehen und die etwa dem Kunst-Rum beigemischt worden sind, unschwer nachzuweisen.

Die Frage, warum es bis heute trotz aller Bemühungen nicht gelungen ist, den Jamaika-Rum auch nur annähernd in seinem eigentümlichen feinen Geruch und Geschmack nachzuahmen, und warum es möglich ist, den Jamaika-Rum mit Hilfe der Sinnesorgane so leicht von Kunst-Rum zu unterscheiden, läßt sich dahin beantworten: Die tropische Heimat hat den Jamaika-Rum mit einem typischen Riechstoff gekennzeichnet, der sich weder in den europäischen Edelbranntweinen noch in den Kunstprodukten findet.

Jeder Rumhändler, der Original-Rum bezieht, kennt den typischen Geruch des Jamaika-Rums, und wo er diesen eigentümlichen, an Früchte erinnernden Geruch nicht wahrnimmt, bezeichnet er die Ware als nicht echt. Bei allen Edelbranntweinen setzen sich Geruch und Geschmack nicht bloß aus einem, sondern aus einer Reihe von Körpern zusammen, und dies ist auch beim Jamaika-Rum der Fall, aber die Basis des eigenartigen Aromas im Jamaika-Rum ist ein ihm typischer Riechstoff.

Der typische Riechstoff des Jamaika-Rums läßt sich unschwer selbst in geringer Menge durch fraktionierte Destillation erkennen. Wenn man den Jamaika-Rum der fraktionierten Destillation bei Anwendung eines einfachen Destillationsrohres unterwirft und das Destillat in 8 Fraktionen teilt, so bieten die ersten 4 Fraktionen nichts besonders Spezifisches für den Rum. Die ersten beiden Fraktionen riechen nach Ameisensäure- und Essigsäureäthylestern. Der typische Riechstoff pflegt erst in der

fünften oder sechsten Fraktion aufzutreten, also dort, wo bereits ein ziemlich wasserhaltiger Alkohol überzudestillieren anfängt. Gegen Ende der Destillation sinkt der Gehalt der Fraktionen an typischem Riechstoff immer mehr, sodaß er in der achten Fraktion entweder gar nicht oder nur noch in Spuren enthalten ist. Die Hauptmasse des typischen Riechstoffes findet sich in der Regel in der sechsten Fraktion. Im übrigen hängt dies von dem Gehalt der Probe an Alkohol, ferner von der Art der Destillation ab. Es ist selbstverständlich, daß man mit Hilfe eines zweckentsprechenden Destillationsaufsatzes den typischen Riechstoff besser auf eine bestimmte Fraktion konzentrieren kann, als dies bei Anwendung eines einfachen Destillationsrohres der Fall ist. Bei der gewöhnlichen Rumanalyse bediente ich mich derselben Destillationsvorrichtung, wie sie zur Alkoholbestimmung im Wein gebräuchlich ist.

Dem typischen Riechstoff geht bei der Destillation ein eigentümlich terpenartig riechender Körper unmittelbar voran, der den ersteren auch noch begleitet. Daß Terpene in Branntweinen vorkommen, hat bekanntlich K. Windisch in seinen umfangreichen und lehrreichen Arbeiten über Branntweine nachgewiesen und er hat bereits die Vermutung ausgesprochen, daß auch im Rum [1]) ein Terpen oder Terpenhydrat vorkommt, welches zu dem eigenartigen Geruch des Rums sehr wesentlich beiträgt. Ob der erwähnte terpenartig riechende Körper nur dem Jamaika-Rum eigen ist, will ich mit Sicherheit nicht behaupten, jedenfalls ist er nicht das Hauptkennzeichen des Jamaika-Rums. Soviel ist aber sicher, daß dieser terpenartig riechende Körper stets neben dem typischen Riechstoff, der im Sinne von Windisch auch ein Terpen oder Terpenhydrat sein kann, im Rum enthalten ist und sich somit auch in Gemischen von Jamaika-Rum mit Kunst-Rum nachweisen läßt. Denn im Kunst-Rum habe ich den terpenartig riechenden Stoff niemals beobachtet.

Dem typischen Riechstoff folgen bei der Destillation noch andere, schwer flüchtige Bestandteile, darunter harzartige, aromatisch riechende Körper, die sich zum Teil in Natronlauge lösen und auf Zusatz von Säure wieder abgeschieden werden können.

Wie in anderen Edelbranntweinen, so kommen auch im Jamaika-Rum Aldehyde, darunter Furfurol und flüchtige Säuren vor. Der Gehalt an diesen Körpern ist so großen Schwankungen unterworfen, daß der Fälscher hier ein weites Feld hat, um den Jamaika-Rum mit Kunst-Rum verschneiden zu können, ohne daß die durch die Analyse ermittelten Zahlen die unterste Grenze unterschreiten, ganz abgesehen davon, daß die genannten Körper auch dem Kunst-Rum in passendem Verhältnis zugesetzt werden können. Die Beimischung von Kunst-Rum zu Original-Rum dürfte indes seltener stattfinden, weil ja hierdurch der Original-Rum an Feinheit des Aromas einbüßt und somit sein Wert herabgesetzt wird. Dagegen kommt das Verschneiden des gestreckten Jamaika-Rums mit Kunst-Rum häufig vor. Denn während der Original-Rum mehr in den Händen der Importeure und Großhändler bleibt und diese bei dem hohen Preis des Original-Rums bestrebt sind, sich vor dem Einkauf stets von der Güte des Rums zu überzeugen, wird der vom Händler gestreckte Jamaika-Rum unmittelbar an das im Rumhandel meist unerfahrene und durch die Kunsterzeugnisse geschmacklich irregeführte Publikum verabfolgt.

Von 11 Proben Kunst-Rum, welche ich auf Aldehyd und Furfurol geprüft habe, gaben sämtliche deutliche Reaktionen. Wie wir weiter unten sehen werden,

---

[1]) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 1893, 8, 279.

kann auch Kunst-Rum ebensoviel flüchtige Säuren enthalten wie ein gestreckter Jamaika-Rum.

Die Schwierigkeit in der Erkennung des Jamaika-Rums auf Grund der gefundenen analytischen Zahlen wird vorwiegend durch den Umstand verursacht, daß derartige Zahlen gerade das Kennzeichen des Jamaika-Rums, nämlich das Vorhandensein seines typischen Riechstoffes, nicht auszudrücken vermögen. Ebensowenig kennen wir sichere qualitative Reaktionen für den Jamaika-Rum. Was aber die analytischen Zahlen verschweigen, das kann unschwer durch einen geübten Geruchssinn gefunden werden. Damit ist auch die Richtung der Rumanalyse gekennzeichnet. Die Rumanalyse ist bis jetzt vorwiegend eine Geruchsanalyse. Die sonstigen analytischen Bestimmungen können aber die Beurteilung des Rums stützen, worauf ich weiter unten zu sprechen kommen werde, und es kann ihnen somit ihr Wert nicht völlig abgesprochen werden.

Von Rumproben, mit deren Untersuchung ich mich zu befassen hatte, kommen folgende in Betracht: Original-Jamaika-Rum, mit verdünntem Alkohol gestreckter Jamaika-Rum, Jamaika-Rum mit Kunst-Rum gemischt und Kunst-Rum.

Original-Jamaika-Rum kam selten zur Untersuchung, weil er meist nur auf ausdrückliches Verlangen seitens der Kunden verabfolgt wird und meist nur in Spezialgeschäften zu haben ist. Dagegen sind die unter der Bezeichnung „Jamaika-Rum" untersuchten Proben in der Regel mit verdünntem Alkohol auf „Gebrauchsstärke" gestreckter Rum, wie er in allen Geschäften, die Rum führen, an die Kunden verkauft wird; es kommt daher diese Ware bei der Nahrungsmittelkontrolle in erster Linie in Betracht.

Da der Jamaika-Rum der geschätzteste Rum des Handels ist, so ist es leicht erklärlich, daß die Fälscher ihr Erzeugnis mit Vorliebe als Jamaika-Rum bezeichnen und es gibt nicht wenige unter ihnen, die unter der Bezeichnung „Jamaika-Rum" überhaupt keinen anderen Rum verschleißen als Kunst-Rum. Über die falsche Bezeichnung gibt die Tabelle auf S. 438 und 439 ein mehr als genügend anschauliches Bild.

Der Kunst-Rum hat eigentlich nur den Wert des verwendeten Alkohols. Denn zur Erzeugung des Kunst-Rums werden allgemein die in der Industrie hergestellten Rumessenzen verwendet, deren Preis verhältnismäßig niedrig ist, und es darf von diesen Essenzen auch nicht übermäßig viel zu dem verdünnten Sprit zugesetzt werden, weil der Geschmack des fertigen Kunstprodukts, wie sich K. Windisch treffend ausdrückt, „zudringlich" wird und nicht gut mundet. Demgemäß ist der Estergehalt des Kunst-Rums in der Regel ein niedriger. Jedenfalls ist der Preis der auf 1 l verdünnten Sprit verbrauchten Rumessenz gering. Ebenso ist das Verschneiden des gestreckten Jamaika-Rums mit Kunst-Rum in Anbetracht des reichlichen Gewinnes recht verlockend, zumal ein derartiges Gemisch gleichzeitig den Geruch und Geschmack nach echtem Jamaika-Rum aufweist.

Zum Lobe des soliden Handels muß jedoch gesagt werden, daß er den Jamaika-Rum strenge von dem Kunst-Rum scheidet. Man bezeichnet im österreichischen Handel den Kunst-Rum als Kuba-Rum, Façon-Rum, Wirtschafts-Rum, Inländer-Rum. Die Bezeichnung Kuba-Rum für Kunst-Rum ist allerdings nicht gerechtfertigt. Aber sie hat sich im österreichischen Handel derart eingebürgert, daß sie kaum mehr zu verdrängen ist und der Kuba-Rum gilt stets als ein gegenüber dem Jamaika-Rum

minderwertiger Rum, weshalb auch der Preis des „Kuba-Rums“ bedeutend niedriger bemessen ist, als der des stärkstgestreckten Jamaika-Rums.

Die Untersuchungsergebnisse, die ich bei den untersuchten 38 Rumproben erhielt, sind in der Tabelle auf S. 438 und 439 zusammengestellt.

Untersuchungsverfahren.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, wurden bei der Analyse das spezifische Gewicht, die freie Säure im Destillate von 100 ccm Rum und die Ester bestimmt und ferner wurde auf den typischen Riechstoff des Jamaika-Rums, auf fremde Riechstoffe und auf Teerfarbstoffe geprüft.

Der Alkoholgehalt ist aus dem spezifischen Gewicht des Rums berechnet. Da Rum auch etwas Extrakt enthält, ist diese Art der Alkoholbestimmung zwar nicht ganz genau, aber sie reicht aus, um annähernd festzustellen, ob die Probe genügend Alkohol enthält, um als Branntwein gelten zu können. Von einem Original-Rum wäre wohl zu fordern, daß er mindestens 70 Vol.-% Alkohol enthält. Besondere Vorschriften über den Alkoholgehalt des Rums bestehen in Österreich zurzeit noch nicht.

Bestimmung der freien Säure im Destillat. Zur Bestimmung der freien Säure verwendete ich 100 ccm Rum und 15 ccm Wasser, welche zur Ausspülung des Pyknometers dienten, und destillierte das Gemisch bis auf etwa 10 ccm ab. Ich habe die zur Neutralisation des Destillates verbrauchten ccm $^1/_{10}$ N.-Natronlauge auf Essigsäure umgerechnet, jedoch ohne die Absicht, damit eine neue Norm zur Beurteilung des Rums aufstellen zu wollen. Denn es ist selbstverständlich, daß auf diese Art die gesamten flüchtigen Säuren nicht immer vollständig überdestillieren.

Jamaika-Rum enthält bekanntlich in der Regel mehr freie Gesamtsäure als Kunst-Rum. Auch bei der Bestimmung der freien Säure im Destillat zeigt sich dieselbe Erscheinung, indem die Zahlen bei konzentriertem Jamaika-Rum höher ausgefallen sind als beim Kunst-Rum. Die Säurezahl ist beim Kunst-Rum oft auffallend niedrig. Indes kommt es auch häufig vor, daß dessen Säurezahl ebenso hoch ist wie die eines Jamaika-Rums im gestreckten Zustande, weshalb die Säurezahl nicht als ein sicherer Anhaltspunkt zur Beurteilung des Rums angesehen werden kann. Bei stark mit verdünntem Alkohol gestrecktem Jamaika-Rum sinkt die Säurezahl selbstverständlich ebenfalls stark herab.

Zur Bestimmung der Ester bediente ich mich der kalten Verseifung, versetzte das vorher neutralisierte Destillat mit 30 ccm $^1/_{10}$ N.-Natronlauge und ließ im verschlossenen Kolben mindestens 24 Stunden stehen. Durch besondere Versuche überzeugte ich mich, daß die Esterzahl nach 24 Stunden entweder gar nicht oder nur sehr unwesentlich zunimmt. Bei konzentriertem Rum verwendete ich wegen der größeren Estermenge $^1/_2$ N.-Natronlauge.

Bei Kunst-Rum war der Geruch nach Estern am nächsten Tage völlig ververschwunden. Bei Jamaika-Rum und zwar selbst bei gestrecktem, dessen Estergehalt nur niedrig war, konnte nach 24 Stunden und darüber der Geruch nach dem typischen Riechstoff, wenn auch abgeschwächt, dennoch deutlich wahrgenommen werden. Bei Anwendung einer stärkeren Lauge als $^1/_{10}$ N.-Natronlauge, also $^1/_2$ N.-Natronlauge, war nach 48 Stunden auch dieser Geruch verschwunden, um einem an die Terpene der Koniferen erinnernden Geruche Platz zu machen.

Ich habe aus der grösseren Widerstandsfähigkeit des typischen Riechstoffes gegen

[Fortsetzung S. 440.]

No.	Bezeichnung	Spezifisches Gewicht bei 15°	Alkohol Vol.-%	Im Desillat von 100 ccm Rum		Typischer Riechstoff des Jamaika-Rums
				Freie Säure (als Essigsäure berechnet) g	Ester (als Essigsäureäthylester berechnet) g	
1	Finest old Jamaika-Rum Façon . . .	0,9440	44,9	0,0036	0,070	Nicht vorhanden
2	Rhum vieux de la Jamaique	0,9287	53,1	0,0036	0,099	Spuren
3	Rhum de la Jamaique	0,9005	65,8	0,0036	0,123	deutlich aber wenig
4	Finest old Jamaika-Rum Façon . . .	0,9448	44,5	0,0110	0,058	Spuren
5	Finest old Jamaika-Rum Façon . . .	0,9202	57,1	0,0110	0,065	desgl.
6	Old Jamaika-Rum Kingston	0,9100	61,7	0,0110	0,090	desgl.
7	Finest old Jamaika-Rum Façon . . .	0,9452	44,2	0,0280	0,071	nicht vorhanden
8	Old Jamaika-Rum Kingston Façon . .	0,9212	56,6	0,0096	0,062	desgl.
9	Finest old Jamaika-Rum. Coupage . .	0,9361	49,3	0,0024	0,040	desgl.
10	Jamaika-Rum	0,9160	59,1	0,0144	0,151	desgl.
11	Jamaika-Rum	0,9273	53,7	0,0015	0,141	wenig
12	Rum Jamaika	0,9243	55,2	0,0200	0,198	deutlich vorhanden
13	Echter Jamaika-Rum	0,9337	50,5	0,0195	0,092	nicht vorhanden
14	Old Jamaika-Rum , ...	0,9284	53,2	0,0180	0,077	wenig
15	Old Jamaika-Tea-Rum	0,9221	56,2	0,0054	0,162	Spuren
16	Superfeinster façonierter Jamaika-Rum	0,9018	65,3	0,0012	0,051	wenig
17	Black Head Rum Kingston Jamaica .	0,9347	50,0	0,0051	0,018	vorhanden
18	Finest old Jamaika-Rum Façon . . .	0,9341	50,3	0,0063	0,019	desgl.
19	Echter Jamaika-Rum	0,9350	49,9	0,0054	0,019	desgl.
20	Black Head Rum Kingston Jamaica .	0,9526	39,7	0,0144	0,117	nicht vorhanden
21	Original-Jamaika-Rum	0,9083	62,5	0,0110	0,077	sehr deutlich
22	Finest old Jamaika-Rum. Coupage . .	0,9428	45,6	0,0010	0,021	nicht vorhanden
23	Fine old Jamaika-Rum. Superior . . .	0,9202	57,1	0,0060	0,120	Spuren
24	Jamaika-Rum	0,9037	64,5	0,0144	0,063	deutlich
25	Portorico-Rum	0,9039	64,4	0,0024	0,208	nicht vorhanden
26	Kuba-Rum	0,9117	61,0	0,0024	0,106	desgl.
27	Feinster Jamaika-Rum	0,8915	69,6	0,0096	0,227	sehr deutlich
28	Jamaika-Rum	0,9224	56,1	0,0024	0,042	deutlich
29	Feinster Jamaika-Rum	0,9225	56,1	0,0120	0,123	desgl.
30	Feinster Jamaika-Rum	0,9437	45,1	0,0144	0,109	nicht vorhanden
31	Old Jamaika-Rum	0,9261	54,3	0,0060	0,042	deutlich
32	Jamaika-Rum	0,9179	58,2	0,0336	0,173	sehr deutlich
33	Feinster Jamaika-Rum	0,9367	49,0	0,0180	0,113	desgl.
34	Rum vero Jamaica	0,9318	51,5	0,0036	0,014	vorhanden
35	Jamaika-Rum	0,8891	70,5	0,0370	0,378	stark
36	Jamaika-Rum, Original	0,8793	74,4	0,0390	0,378	desgl.
37	Jamaika-Rum, Original	0,8813	73,7	0,0430	0,799	desgl.
38	Jamaika-Rum, Original	0,8886	71,2	0,0642	0,396	desgl.

n Jamaika-Rum nde Riechstoffe	Teerfarbstoffe	Geruch und Geschmack	Beurteilung [1]
handen (Vanillin)	Nicht vorhanden	Nach Kunst-Rum	Kunst-Rum
desgl.	vorhanden	desgl.	Kunst-Rum mit geringen Mengen Jamaika-Rum
handen (Vanillin und Cassiaöl)	desgl.	reinem Jamaika-Rum nicht entsprechend	Kunst-Rum mit Jamaika-Rum
vorhanden	nicht vorhanden	nach Kunst-Rum	Kunst-Rum mit geringen Mengen Jamaika-Rum
handen (Vanillin)	desgl.	desgl.	desgl.
desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
handen (Cassiaöl)	desgl.	desgl.	Kunst-Rum
handen (Vanillin)	vorhanden	desgl.	desgl.
desgl.	nicht vorhanden	desgl.	desgl.
handen (Vanillin, Cassiaöl)	desgl.	desgl.	desgl.
handen (Vanillin)	vorhanden	dem Jamaika-Rum nicht entsprechend	Kunst-Rum mit etwas Jamaika-Rum
desgl.	desgl.	desgl.	Kunst-Rum mit Jamaika-Rum
desgl.	nicht vorhanden	nach Kunst-Rum	Kunst-Rum
desgl.	vorhanden	dem Jamaika-Rum nicht entsprechend	Kunst-Rum mit etwas Jamaika-Rum
desgl.	desgl.	nach Kunst-Rum	Kunst-Rum mit geringen Mengen Jamaika-Rum
desgl.	nicht vorhanden	dem Jamaika-Rum nicht entsprechend	Kunst-Rum mit etwas Jamaika-Rum
desgl.	desgl.	desgl.	Kunst-Rum mit Jamaika-Rum
desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
desgl.	desgl.	nach Kunst-Rum	Kunst-Rum
icht vorhanden	vorhanden	nach gestrecktem Jamaika-Rum	gestreckter Jamaika-Rum
handen (Vanillin)	nicht vorhanden	dem Jamaika-Rum nicht entsprechend	Kunst-Rum
—	desgl.	nach Kunst-Rum	desgl.
icht vorhanden	desgl.	nach gestrecktem Jamaika-Rum	gestreckter Jamaika-Rum
handen (Cassiaöl)	vorhanden	nach Kunst-Rum	Kunst-Rum
—	nicht vorhanden	desgl.	desgl.
icht vorhanden	desgl.	nach gestrecktem Jamaika-Rum	gestreckter Jamaika-Rum
desgl.	vorhanden	nach stark gestrecktem Jamaika-Rum	stark gestreckter Jamaika-Rum
desgl.	nicht vorhanden	nach gestrecktem Jamaika-Rum	gestreckter Jamaika-Rum
—	vorhanden	nach Kunst-Rum	Kunst-Rum
icht vorhanden	nicht vorhanden	nach stark gestrecktem Jamaika-Rum	stark gestreckter Jamaika-Rum
desgl.	desgl.	nach gestrecktem Jamaika-Rum	gestreckter Jamaika-Rum
vorhanden	desgl.	desgl.	desgl.
icht vorhanden	vorhanden	nach stark gestrecktem Jamaika-Rum	sehr stark gestreckter Jamaika-Rum
desgl.	nicht vorhanden	stark nach Jamaika-Rum	Jamaika-Rum
desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
desgl.	desgl.	desgl.	desgl.

[1] Die Angabe „gestreckt" bedeutet „Streckung mit verdünntem Alkohol".

[Fortsetzung von S. 437.]
verdünnte Alkalien sowie aus dem Umstande, daß sich der Alkaliverbrauch bis zum völligen Verschwinden des typischen Geruchs kaum vermehrt, den Schluß gezogen, daß der typische Riechstoff des Jamaika-Rums schwerlich zu den Estern zu zählen ist, wohl aber durch das Alkali verändert wird, worauf ich weiter unten näher eingehen werde.

Der Estergehalt des Kunst-Rums ist in der Regel nur gering und kann nicht gut erhöht werden, da das Produkt einen widerlichen Geschmack annehmen würde. Beim gestreckten Jamaika-Rum kann der Gehalt an Estern je nach der Streckung stark herabsinken. Wie weiter unten gezeigt wird, kann jedoch auch ein sehr stark gestreckter Jamaika-Rum noch als solcher erkannt werden.

Die Bestimmung der Ester im Jamaika-Rum hat jedoch insofern einen höheren Wert wie bei manchen anderen Branntweinen, weil man dadurch einen Original-Rum, d. h. konzentrierten Rum, von verdünntem Rum unterscheiden kann. Der Estergehalt des Original-Jamaika-Rums ist allerdings auch größeren Schwankungen unterworfen, wir können aber sicherlich behaupten, daß z. B. die in der Tabelle (S. 438—439) mit Original-Jamaika-Rum bezeichnete Probe (No. 21), auch nach dem Estergehalt zu urteilen, kein Original-Rum ist, ganz abgesehen von anderen Mängeln, welche sie aufweist.

Die in den aus zuverlässiger Quelle stammenden und mit Original-Rum bezeichneten Proben No. 36, 37 und 38 der Tabelle ermittelten Esterzahlen bewegen sich zwischen 0,378 und 0,799. Dieser Befund entspricht im Durchschnitte den Zahlen für Original-Jamaika-Rum, wie sie in König's Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel angeführt sind.

Es fragt sich, ob der Gehalt an Estern einen Maßstab für die Güte und Feinheit des Jamaika-Rums bildet. Die Höhe des Estergehaltes kann allerdings einen Anhaltspunkt dafür geben, ob ein Rum konzentriert oder verdünnt ist. Der Feinheitsgrad dagegen läßt sich auf Grund der Esterbestimmung nicht bemessen, weil ja die Feinheit des Rums natürlich nicht von der Menge der Ester, sodern von ihrer Art und ihrem gegenseitigen Mengenverhältnis sowie auch von den übrigen vorhandenen riechenden Körpern abhängig ist. Die Stärke des spezifischen Geruchs nach Jamaika-Rum ist wohl an die Menge des typischen Riechstoffes gebunden, der aber zu den verseifbaren Estern nicht gehört und somit an der Bestimmung der Ester durch den Verbrauch an Alkali nicht teilnimmt.

Zu bemerken ist, daß bei der Esterbestimmung im Jamaika-Rum je nach der Stärke der Streckung durch die Wirkung der Natronlauge sich die Flüssigkeit mehr oder weniger gelb färbt, während beim Kunst-Rum die Flüssigkeit oft farblos bleibt oder nur sehr schwach gefärbt erscheint. Diese Gelbfärbung ist dem größerem Gehalt des Jamaika-Rums an Aldehyden, darunter an Furfurol, zuzuschreiben. Ich hatte aber auch Proben von Kunst-Rum unter der Hand, die sich bei der Esterbestimmung prächtig gelb färbten, wie dies in solchem Grade selbst beim Original-Jamaika-Rum nicht der Fall war. Mag sein, daß der betreffende Kunst-Rum-Fabrikant der „natürlichen Zusammensetzung des Jamaika-Rums“ allzuviel Rechnung getragen hat.

Fraktionierte Destillation.

Die fraktionierte Destillation ist für die Charakterisierung eines Rums die wichtigste Bestimmung, denn durch sie ist es möglich, die einzelnen Ester, ätherischen Öle und

sonstigen Riechstoffe auf bestimmte Fraktionen zu konzentrieren und diese am Geruch zu erkennen.

Es wurden 200 ccm Rum mit 30 ccm Wasser verdünnt und das Gemisch in acht Destillatfraktionen geteilt, von denen die ersten sieben Fraktionen 25 ccm betrugen, die achte Fraktion den Rest des Destillates ausmachte. Es wurde soviel Flüssigkeit abdestilliert, als nur möglich war, ohne daß ein Anbrennen des eingedickten Destillationsrückstandes stattfand.

Zur Ausführung der Riechproben verwendete ich Bechergläschen, die der Reihe nach mit je einer Fraktion ausgespült wurden. In dem Maße, als die an den Wandungen anhaftende Flüssigkeit verdunstet, treten die verschiedenen Gerüche nach Estern und sonstigen flüchtigen Bestandteilen auf. Die ersten zwei oder drei Fraktionen enthalten neben Alkohol die leichtest flüchtigen Ester, also die Ester der Ameisensäure und Essigsäure. Bei den nächstfolgenden Fraktionen machen sich oft Gerüche bemerkbar, die dem Kunst-Rum und nicht dem Jamaika-Rum eigen sind. Der typische Riechstoff des Jamaika-Rums findet sich in der Regel in der fünften, hauptsächlich aber in der sechsten Fraktion. Dies hängt im übrigen vom Alkoholgehalt der ursprünglichen Probe ab, sodaß der typische Riechstoff bei alkoholreicherem Rum später auftritt als bei alkoholärmeren Proben. Beim konzentrierten d. h. beim Original-Rum verteilt sich der typische Riechstoff auf zwei oder drei Fraktionen, während er bei stark gestrecktem Rum oft nur in einer Fraktion deutlich wahrzunehmen ist. Wie schon oben bemerkt wurde, ist der typische Riechstoff des Jamaika-Rums von einem terpenartig riechenden Körper begleitet, der ihm im übrigen auch noch kurz vorangeht. Beide Körper fehlen dem Kunst-Rum vollständig. Der letztere Körper ist aber weniger durch einen intensiven Geruch ausgeprägt und insofern für den Jamaika-Rum weniger kennzeichnend, als sich auch in anderen Edelbranntweinen ähnliche terpenartig riechende Stoffe finden.

Der Kunst-Rum weist sehr oft Gerüche auf, welche dem Jamaika-Rum so gut wie fremd sind, z. B. nach Erdbeeren, Cassia, Vanillin und anderen Stoffen. Dasselbe gilt von Gemischen von Kunst-Rum mit Jamaika-Rum.

Zu bemerken ist, daß die Riechproben stets der Kostprobe vorangehen müssen, weil sonst die Empfindlichkeit des Unterscheidungsvermögens der einzelnen Gerüche wesentlich gestört ist. Will man nach vorgenommener Kostprobe dennoch die Riechproben ausführen, dann muß der Mund mit Wasser gründlich gespült werden. Die Riechproben sind überdies in die Vormittagsstunden zu verlegen, weil um diese Zeit der Geruchssinn meist merklich empfindlicher ist als in den Nachmittagsstunden, was insbesondere bei Rauchern zu beachten ist.

Die letzte oder vorletzte Fraktion erscheint beim Jamaika-Rum, insofern er nicht allzustark verdünnt ist, trüb. Diese Trübung geht auf Zusatz von Natronlauge zurück, um nach dem Ansäuern wieder stärker hervorzutreten. Bestand die Probe aus Kunst-Rum, dann sind die letzten Fraktionen in der Regel klar. Die teilweise Löslichkeit der schwerer flüchtigen Bestandteile des Rums in Natronlauge ist aber durchaus kein Kennzeichen für den Jamaika-Rum, sondern trifft auch bei anderen Edelbranntweinen zu. So kommt es vor, daß Weingeläger-Branntweine mitunter verhältnismäßig beträchtliche Mengen von den schwerer flüchtigen, in Wasser unlöslichen Körpern enthalten, die aber nur zum geringen Teil aus den höheren Alkoholen, etwa dem Amylalkohol, bestehen. Ein Teil dieser Körper löst sich in Natronlauge auf und fällt auf Zusatz von Mineralsäuren wieder aus; ein anderer Teil löst sich erst beim Erwärmen

in Natronlauge und bleibt auch nach dem Abkühlen in Lösung, und erst nach dem Ansäueren tritt eine flockige oder ölige Trübung auf. Der Geruch der Probe ist nach vorheriger Behandlung mit heißer Natronlauge und nachherigem Ansäuern verändert. Es handelt sich hier offenbar um kompliziert zusammengesetzte Körper, die etwa mit ätherischen Ölen zu vergleichen wären und die beim Erhitzen mit Natronlauge gespalten oder auch sonst verändert werden.

Aus den letzten Fraktionen der Rumproben können die schwerer flüchtigen Körper mit Chloroform ausgeschüttelt werden. Hierher gehört vor allem das Vanillin, welches oft den künstlichen Rumessenzen zugesetzt wird und somit in den gebrauchsfertigen Kunst-Rum übergeht. Wenn man den Rum, wie schon oben erwähnt wurde, bis auf einen möglichst geringen Destillationsrückstand abdestilliert, so gelangt das Vanillin, von den Wasserdämpfen mitgerissen, gleichfalls in das Destillat. Es ist meist in der achten Fraktion, bei stärker wasserhaltigem Rum auch schon in der siebenten Fraktion enthalten. Bei Rumproben, die über 70 Vol.-% Alkohol enthalten, empfiehlt es sich, dem bereits eingeengten Destillationsrückstand noch ungefähr 20 bis 30 ccm Wasser beizumischen und die Destillation fortzusetzen.

Die drei letzten Fraktionen, die sechste, siebente und achte Fraktion wurden mit etwa 5 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Da die sechste Fraktion eines alkoholreichen Rums noch soviel Alkohol enthalten kann, dass eine Trennung der Flüssigkeiten nicht stattfindet, ist es in solchem Falle notwendig, der Fraktion noch soviel Wasser zuzusetzen, bis sich das Chloroform von der übrigen Flüssigkeit absondert. Das Cloroform wurde mit Hilfe eines Scheidetrichters in ein Bechergläschen fließen gelassen und auf ein mit Ringen bedecktes, angeheiztes Wasserbad mit der Vorsicht gestellt, daß das Chloroform nicht zum Sieden gelangte, sondern langsam verdunstete. Es ist zweckmäßig, die Verdunstung des Chloroforms durch häufiges Umschwenken des Gläschens zu beschleunigen und sobald die letzte Spur Chloroform verschwunden ist, das Bechergläschen sofort mit einem Uhrglase zu bedecken und beiseite zu stellen. Nach dem Abkühlen wird der Geruch des Rückstandes geprüft.

Die sechste Fraktion eines Kunst-Rums zeigt nicht selten den Geruch nach Cassiaöl oder nach anderen, dem Jamaika-Rum fremden Stoffen. Die siebente, insbesondere aber die achte Fraktion enthalten das Vanillin, sofern solches in der ursprünglichen Probe vorhanden war. Der Geruch nach Vanillin entwickelte sich meistens nicht sofort, sondern erst nach mehreren Stunden, ja selbst erst am dritten Tage.

Es ist daher notwendig, wenn sich der Geruch nach Vanillin nicht alsbald einstellt, die beiden letzten Proben, mit einem Uhrgläschen bedeckt, zwei bis drei Tage stehen zu lassen und den Geruch zeitweise zu prüfen. Es kann beim Vorhandensein von nur Spuren von Vanillin vorkommen, daß sein Geruch durch andere riechende Körper verdeckt ist, die sich aber nach und nach früher verflüchtigen oder auch durch Veränderung, etwa durch Oxydation, an Geruch einbüßen, während das noch schwerer flüchtige und beständigere Vanillin zurückbleibt und sich dann allmählich durch seinen kennzeichnenden Geruch bemerkbar macht.

Beim Jamaika-Rum geben die Chloroformlösungen aromatisch riechende, ölige oder harzige Rückstände; Vanillin konnte ich bisher im Jamaika-Rum mit Sicherheit nicht nachweisen.

Zum Nachweise von Vanillin in Rum bediente ich mich ursprünglich folgenden Verfahrens:

150 bis 200 ccm Rum wurden deutlich, aber nicht übermäßig stark alkalisch

gemacht, auf dem Wasserbade unter Erhaltung der alkalischen Reaktion bis zur Verflüchtigung des Alkohols eingedampft, darauf mit Salzsäure angesäuert, mit Chloroform ausgeschüttelt und die Chloroformlösung bei möglichst niedriger Temperatur verdunstet. Der geringe Abdampfrückstand war oft harzig und roch nach anderen Substanzen, die den Geruch des Vanillins verdeckten und ihn nicht immer gut hervortreten ließen, weshalb ich den Rückstand mit warmem Wasser behandelte, die Flüssigkeit von dem ungelösten Teil abfiltrierte und sie nochmals mit Chloroform ausschüttelte. Nach dem Verdunsten des Chloroforms und Stehenlassen des bedeckten Rückstandes trat dann der Geruch des Vanillins, sofern solches vorhanden war, in der Regel sehr gut hervor.

Das Chloroform ist zur Aufnahme der geringen Mengen Vanillin dem Schwefelkohlenstoff vorzuziehen. Denn der letztere muß vor dem Gebrauche frisch destilliert werden, da er nach längerer Zeit leicht einen Geruch zurückläßt, der den des Vanillins ungünstig beeinflussen kann. Überdies gehört das Arbeiten mit Schwefelkohlenstoff wegen der großen Feuergefährlichkeit nicht zu den Annehmlichkeiten.

Dieses Verfahren hat aber gegenüber dem Destillationsverfahren den Nachteil, daß beim Schütteln des entgeisteten Rums sich leicht eine Emulsion bildet, und es bedarf eines längeren Wartens, bis sich das Chloroform der Hauptsache nach von der wässerigen Flüssigkeit getrennt hat. Dieser Nachteil fällt beim Destillationsverfahren weg, indem sich nach dem Schütteln der wässerigen Destillatfraktionen mit Chloroform die beiden Flüssigkeiten rasch und scharf absondern. Ebensowenig ist beim Destillationsverfahren das weitere Reinigen des Rückstandes der Chloroformlösung notwendig. Schließlich kann dabei die Prüfung auf Vanillin nach dem Destillationsverfahren mit der Prüfung auf andere Riechstoffe in einer Operation verbunden werden.

Teerfarbstoffe finden sich nicht selten in dem auf Gebrauchsstärke gebrachten Rum. Wenn es auch nicht angeht, die Güte eines Rums nach der Farbe beurteilen zu wollen, verrät dennoch das Vorhandensein eines Teerfarbstoffes irgend eine beabsichtigte Manipulation, und so finden sich die Teerfarbstoffe oft in dem mit Jamaika-Rum bezeichneten Kunst-Rum oder in Gemischen der beiden oder auch in gestrecktem Jamaika-Rum, der als Original-Jamaika-Rum feilgehalten wird.

Die Untersuchung des Rums auf Teerfarbstoff kann aber zur Identifizierung von Rumproben, wie diese bei gerichtlichen Fällen leicht erforderlich sein kann, einen Anhaltspunkt geben. Dies gilt im übrigen noch mehr von der Bestimmung der Ester und auch der flüchtigen Säuren im Destillat, während der Alkoholgehalt vom Händler mit Hilfe eines Aräometers leicht auf einen bestimmten Grad eingestellt werden kann. Als Beispiel für eine derartige Einstellung von Rumsorten mögen die Proben No. 17, 18, 19 der Tabelle S. 438 und 439 dienen, welche von einem und demselben Händler stammten, der sie offenbar nach einem und demselben Rezept hergestellt, aber mit Etiketten verschiedener Ausführung und mit verschiedenen Bezeichnungen versehen hatte. Der Zweck eines derartigen Vorgehens braucht nicht erst erläutert zu werden.

Die Ergebnisse der Untersuchung von in den Verkaufsläden feilgehaltenen Rumproben, die bei von seiten der Untersuchungsanstalt vorgenommenen Revisionen eingebracht wurden, finden sich in der Tabelle Seite 438 und 439 unter No. 1—34 zusammengestellt. Ich halte es für überflüssig, eine noch größere Zahl der von mir

untersuchten Rumproben hier anzuführen, da sich die ermittelten Zahlen und der sonstige Befund in gleicher Weise wiederholen. Es geht aber aus diesen Ergebnissen genügend klar hervor, daß es keinen Schwierigkeiten unterliegt, den Kunst-Rum vom Jamaika-Rum zu unterscheiden. Man ist imstande, selbst bei sehr stark gestrecktem Jamaika-Rum und füglich auch bei niedrigem Gehalt an Estern, wie dies bei den Proben No. 28, 31, 34 zutrifft, den typischen Riechstoff des Jamaika-Rums sicher nachzuweisen. In manchen mit Jamaika-Rum bezeichneten Proben, die aus Kunst-Rum bestanden, fanden sich Spuren oder geringe Mengen des typischen Riechstoffes des Jamaika-Rums. Ich führte diesen Befund auf eine Beimischung von kleinen Mengen Jamaika-Rum zurück und um mich über die Richtigkeit dieser Ansicht zu vergewissern, hielt ich bei größeren Kaufleuten Umfrage und bekam die Antwort, dass sie ihrem „Wirtschafts-Rum“ oder „Kuba-Rum“, also dem Kunst-Rum, etwas Jamaika-Rum zusetzen, um ihm einen besser mundenden Geschmack zu verleihen. Es dürfte auch nicht ausgeschlossen sein, daß aus dem gleichen Grunde den künstlichen Rumessenzen etwas Jamaika-Rum zugesetzt wird, wodurch der hervorstechende Geschmack nach künstlichen Estern gemäßigt wird.

Auch Zusätze von Kunst-Rum zu Jamaika-Rum lassen sich an den dem Jamaika-Rum nicht angehörigen Riechstoffen nachweisen. Schwieriger wird die Frage, wenn es sich um kleinere Zusätze von Kunst-Rum zu Jamaika-Rum handelt, wobei die allzu geringen Mengen fremder Riechstoffe durch die Riechstoffe des Jamaika-Rums verdeckt werden. In derartigen Fällen ist es zweckmäßig, eine größere Menge von der Probe als 200 ccm fraktioniert zu destillieren und die verdächtigen Fraktionen wiederum durch fraktionierte Destillation zu zerlegen. Der Kunst-Rum macht sich weniger in den ersten Fraktionen kenntlich als in den späteren Fraktionen, da ja sowohl beim Jamaika-Rum als auch beim Kunst-Rum die flüchtigsten Bestandteile hauptsächlich aus den Estern der Ameisensäure und der Essigsäure und aus Alkohol bestehen. Die ersten Destillate des Kunst-Rums haben indes einen mehr zudringlichen Geruch, als dies beim Jamaika-Rum der Fall ist, und es kommt auch vor, daß der Geruch der ersten Destillate derart von denen des Jamaika-Rums abweicht, daß ein künstlicher Zusatz als erwiesen erscheint. Im übrigen gibt es unter den Kunst-Rumproben Unterschiede im Geruch und Geschmack. Mancher Kunst-Rum ist sofort kenntlich an dem hervorstechenden Geruch nach künstlichen Estern und nach Vanillin. Andere Proben haben wieder einen mehr abgerundeten Geruch und Geschmack, je nachdem der Hersteller eine größere Geschicklichkeit in der Darstellung des Kunst-Rums besitzt.

In der Tabelle S. 438 und 439 findet sich eine als Portoriko-Rum bezeichnete Probe (No. 25), die mit großer Reklame in den Handel gebracht wurde. Sie enthielt in auffälliger Weise Cassiaöl und hatte auch sonst den Typus eines Kunst-Rums.

In der Spalte „Dem Jamaika-Rum fremde Riechstoffe“ der Tabelle finden sich unter den angegebenen Riechstoffen nur Vanillin und Cassiaöl. Damit soll aber nicht gesagt sein, daß nur diese und keine anderen fremden Riechstoffe vorhanden waren. Ich habe diese beiden Riechstoffe nur deshalb angeführt, weil sie leichter am Geruch kenntlich sind und überdies, insbesondere das Vanillin, häufig im Kunst-Rum vorkommen, während die übrigen wahrgenommenen Riechstoffe, wenn sie auch dem Jamaika-Rum fremd sind, sich doch schwieriger identifizieren lassen.

Die Schwierigkeit der Nachahmung des Rumaromas liegt weniger in der richtigen Auswahl der Ester, als vielmehr in dem Umstand, daß der typische Geruch des

Jamaika-Rums Körpern zukommt, die entweder zu der Klasse der ätherischen Öle gehören oder mit diesen in naher Beziehung stehen und für welche es bis heute keinen passenden Ersatz gibt. K. Windisch[1]) spricht daher nicht mit Unrecht von einem „ätherischen Rumöl", welches er aus den Chloroformausschüttelungen des Rums erhielt.

E. Sell[2]) kommt auf Grund seiner eingehenden Untersuchungen über die Zusammensetzung des Rums zu folgenden Schlußfolgerungen:

„Die am Schlusse der Ausführungen über Kognak ausgesprochene Ansicht, daß es unmöglich ist, echte Ware von unechter auf chemischem Wege zu unterscheiden, hat nicht weniger bezüglich des Rums Geltung. Auch hier wird solchen Sachverständigen der Vorzug zu geben sein, welche ihr Urteil auf Grund der Geschmacks- und Geruchsprobe abgeben."

Es ist wohl richtig, daß die durch die chemische Analyse ermittelten Zahlen nicht verläßlich sind und ihnen der Geruch und Geschmack vorauseilen, um Jamaika-Rum von Kunst-Rum zu unterscheiden. Mit Hilfe der Geruchsanalyse kann der geruchs- und geschmacksempfindliche Analytiker aber nicht nur den Jamaika-Rum vom Kunst-Rum unterscheiden, sondern auch Mischungen der beiden, wenn vielleicht nicht in jedem Fall, so doch in der Mehrzahl der Fälle erkennen. Vermöge der erweiterten Kenntnis der Stoffe und durch passende Untersuchungen im Laboratorium ist der Analytiker leichter in der Lage, die dem Jamaika-Rum fremden Riechstoffe nachzuweisen, als der praktische Sachverständige. Die Preis- und Qualitätsbewertung bleibt allerdings dem praktischen Sachverständigen vorbehalten.

Der Ausbau der Rumanalyse läßt sich sicherlich noch weiter führen; ich war hieran jedoch durch den Mangel an Zeit gehindert. Aus demselben Grunde mußte ich mich vorderhand auf die Untersuchung von Jamaika- und Kunst-Rum beschränken, hoffe aber, zur günstigeren Zeit auch die übrigen im Welthandel vorkommenden Rumsorten in den Bereich der Untersuchung ziehen zu können.

II. Zur Kenntnis des typischen Riechstoffes des Jamaika-Rums.

Behufs Reindarstellung und näherer Kennzeichnung des typischen Riechstoffes des Jamaika-Rums schlug ich folgenden Weg ein:

1900 ccm „Original-Jamaika-Rum" (No. 38 der Tabelle S. 438 und 439) wurden unter Anwendung eines Destillationsaufsatzes fraktioniert destilliert und in 8 Destillatfraktionen (I—VIII) geteilt. Die Fraktionen I und II hatten einen sehr deutlichen Geruch nach Ameisensäure- und Essigsäureestern, die Fraktion IV roch nach Buttersäureester. Der den Jamaika-Rum kennzeichnende spezifische Geruch trat in der Fraktion V, jedoch nur schwach, auf; deutlicher war er in der Fraktion VI und am stärksten in der Fraktion VII wahrzunehmen. Die Fraktion VIII roch sauer und zugleich aromatisch; sie war trüb und auf ihrer Oberfläche schwammen Tröpfchen eines Öles.

Die Fraktionen V und VI wurden vereinigt und abermals fraktioniert destilliert, wobei sich 4 Fraktionen (No. 1—4) ergaben. Die beiden ersten Fraktionen enthielten kein typisches Rumaroma, in der Fraktion No. 3 trat dasselbe nur in Spuren auf. In der Fraktion No. 4 war es neben einem terpenartig riechenden Körper sehr deutlich vorhanden.

[1]) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 1893, 8, 279.

[2]) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 1891, 6, 210.

Diese Fraktion No. 4 sowie die das Rumaroma stark aufweisende Fraktion VII und die Fraktion VIII wurden miteinander zu einem Ganzen vereinigt und durch fraktionierte Destillation in 5 Fraktionen (A—F) geteilt.

Die Fraktion A hatte nur wenig Rumaroma; stärker war dieses bei der Fraktion B. Die Fraktion C enthielt die Hauptmenge des eigenartigen Riechstoffes. In diesen drei Fraktionen war gleichzeitig der schon erwähnte nach Terpen riechende, etwa an Wachholderöl erinnernde Körper enthalten. Beim stärkeren Verdünnen trübten sich diese Fraktionen.

Die Fraktion D war trüb und wässerig. Sie roch nach anderen aromatischen Substanzen als nach Rumaroma; sie wurde mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung hinterließ nach dem Verdunsten des Chloroforms bei gewöhnlicher Temperatur eine gelbliche, aromatisch riechende harzige Substanz, die sich in Natronlauge zum größten Teil löste und auf Zusatz von Säuren wieder ausfiel. Es fragt sich, ob derartige harzähnliche Körper ursprüngliche Erzeugnisse der Gärung sind. Demgegenüber wäre zu bemerken, daß z. B. viele Aldehyde leicht zu Kondensationen neigen und harzartige, in Natronlauge lösliche und nach dem Ansäuern der Lösung sich ausscheidende Körper geben. Es ist daher nicht ausgeschlossen, vielmehr sehr wahrscheinlich, daß in den Branntweinen an der Bildung mancher aromatisch riechenden Körper die Aldehyde beteiligt sind.

Jedenfalls sind die Aldehyde in der Regel sehr reaktionsfähige Stoffe, die oft gegen Alkali empfindlich sind. Nach Grey[1]) kommt das spezifische Rumaroma durch Einwirkung von Kalk auf die zuckerhaltigen Lösungen zur Entwickelung. Es ist nun nicht ausgeschlossen, daß hierbei auch die Aldehyde, deren Reaktionsfähigkeit durch den alkalisch reagierenden Kalk erhöht werden kann, an der Bildung des Rumaromas mitbeteiligt sind. Allerdings muß, wie aus den nachstehenden Versuchen hervorgeht, gesagt sein, daß der typische Riechstoff des Jamaika-Rums bei der Einwirkung von Natronlauge einen anderen Geruch annimmt. Um aber die Bildung des Rumaromas genau verfolgen zu können, ist es nötig, die Flüssigkeiten der einzelnen Phasen der Rumfabrikation an der Hand der Vorgänge an Ort und Stelle zu untersuchen.

Die Fraktion E hatte nur noch einen schwachen Geruch; sie war trüb und wurde gleichfalls mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung ergab nach dem Verjagen des Chloroforms eine der aus der Fraktion D gewonnenen ganz ähnliche Substanz.

Die Fraktion F war fast geruchlos.

Die Fraktionen A, B und C gaben sämtlich die Reaktion auf Aldehyd nach Schiff und ebenso die Reaktion auf Furfurol mit Anilinacetat. Die Reaktion auf Aldehyd fiel bei der Fraktion A am stärksten und bei der Fraktion C am schwächsten aus. Dagegen verhielten sich die Fraktionen gegen das Furfurol-Reagens umgekehrt, indem die Fraktion C die stärkste Furfurol-Reaktion aufwies.

Mit den Destillaten B und C nahm ich nachstehende Versuche vor:

Versuch I.

Da alle Anzeichen dafür sprechen, daß der typische Riechstoff des Jamaika-Rums nicht zu den Estern gehört, war noch zu prüfen, ob er nicht etwa eine Aldehyd-

[1]) Vierteljahresschrift über die Fortschritte in der Chemie der Nahr.- und Genußmittel 1896, **11**, 559.

oder Ketongruppe im Molekül enthält. Zur Entscheidung dieser Frage benutzte ich direkt die Fraktionen B und C und versetzte je 5 ccm davon gesondert mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Semicarbazid. Die Fraktion B zog ich zu dieser Prüfung deshalb heran, weil sie meistens nicht so intensiv nach dem typischen Riechstoff roch und somit das Eintreten der Reaktion an dem veränderten oder verschwundenen aromatischen Geruch früher zu beobachten wäre, als bei der an Aroma reichen Fraktion C. Aber selbst nach einer Woche konnte ich bei allen Proben den typischen Riechstoff nachweisen, nur war er bei der mit Phenylhydrazin versetzten Probe durch den diesem zukommenden Geruch verdeckt, dennoch aber wenigstens bei der Probe C deutlich zu erkennen.

Bei dem negativen Ausfall der Reaktionen ist es nicht wahrscheinlich, daß der typische Riechstoff des Jamaika-Rums zu den Aldehyden oder Ketonen gehört.

Versuch II.

Die Hauptmenge der Fraktion B wurde zuerst mit gesättigter wässeriger Natriumbisulfit-Lösung und das Gemisch mit Äther geschüttelt, wobei der typische Riechstoff in die ätherische Lösung überging. Diese Behandlung bezweckte die Beseitigung des Aldehyds. Die abgetrennte und mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Bisulfit-Lösung entwickelte kein Rumaroma. Die ätherische Lösung schüttelte ich zur Bindung der schwefeligen Säure mit etwas Natriumcarbonat. Der typische Riechstoff blieb hierbei erhalten. Bei der darauf folgenden Destillation aus dem Wasserbade ging zuerst die Hauptmenge des Äthers, der fast geruchlos war, über; dann folgte der Alkohol mit dem eigentümlich fruchtartig riechenden, typischen Rumaroma. Der Geruch war indes nicht rein und auch nicht sehr stark. Jedenfalls enthielt die Fraktion B nur einen kleinen Teil des gesamten typischen Riechstoffes.

Es wurde nur ein Teil des Alkohols abdestilliert. Der alkoholische Destillationsrückstand wies keinen deutlichen Geruch nach dem typischen Riechstoff des Rums auf; er reagierte deutlich alkalisch. Da die vor der Destillation mit Natriumcarbonat geschüttelte alkoholhaltige ätherische Flüssigkeit nicht getrocknet wurde, war ein wenig Natiumcarbonat in Lösung geblieben, und dieses verursachte die alkalische Reaktion des Destillationsrückstandes. Der letztere wurde mit einem Überschuß von Äther vermengt, die ätherische Flüssigkeit am nächsten Tage von den wässerigen, alkalisch reagierenden Tröpfchen durch Filtration getrennt und der Äther auf dem Wasserbade vorsichtig abdestilliert. Die im Destillationskolben zurückbleibenden wenigen ccm alkoholischer Flüssigkeit hatten einen ausgesprochenen terpenartigen, etwa an Wachholderbeeröl erinnernden Geruch, wie ich ihn stets neben dem typischen Riechstoff im Jamaika-Rum beobachtet habe. Die neutral reagierende Flüssigkeit gab eine nur schwache Furfurolreaktion, dagegen zwar keine starke aber doch eine deutliche Reaktion mit Schiff'schem Reagens. Sie enthielt neben dem terpenartigen Körper noch kleine Mengen Aldehyd. Der weitaus größere Teil des ursprünglich vorhandenen Aldehyds war jedenfalls beseitigt. Nach dem Vermischen des alkoholischen Destillationsrückstandes mit 10 ccm wässeriger $^1/_2$ N.-Natronlauge trübte sich die Flüssigkeit, bewahrte selbst nach mehreren Tagen den Geruch nach Terpen, nahm aber eine gelbliche Färbung an. Nach der Titration mit Säure betrug der Verbrauch an $^1/_2$ N.-Natronlauge nur 0,1 ccm.

Die titrierte Flüssigkeit wurde wiederum alkalisch gemacht und mit Äther

geschüttelt. Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Verdunsten des Äthers ein gelbliches, aromatisch und terpenartig riechendes Öl.

Die von der ätherischen Schicht abgetrennte alkoholisch-wässerige Flüssigkeit trübte sich nach dem Ansäueren mit verdünnter Salzsäure; Äther nahm die ausgeschiedene Substanz auf und nach vorsichtiger Verdunstung desselben verblieb nur eine geringfügige Menge eines braungelb gefärbten Öles, dessen Geruch aber nicht aromatisch war.

Aus diesem Versuche geht hervor, daß der typische Riechstoff des Jamaika-Rums keine Verbindung mit Natriumbisulfit eingeht und nicht nach Art der Aldehyde eine Oxysulfonsäure liefert. Der den typischen Riechstoff begleitende aromatisch terpenartig riechende Körper ist in verdünnter Natronlauge nicht löslich und büßt auch durch die mehrtägige Einwirkung der letzteren den ursprünglichen Geruch nicht oder nicht wesentlich ein. Dieser Körper gehört daher jedenfalls weder zu den Estern noch zu den Aldehyden.

Versuch III.

Dieser Versuch betraf die Fraktion C, welche die Hauptmenge des aus dem ursprünglichen Rum konzentrierten typischen Riechstoffes enthielt. Sie wurde einer Destillation aus dem Wasserbade unterworfen, bis nur noch wenig Flüssigkeit bezw. Alkohol überging. Der Destillationsrückstand ist mit a, das Destillat mit b bezeichnet. Beide Teile zeigten stark das typische Rumaroma, doch war der Geruch bei dem Destillate b viel reiner als bei dem Destillationsrückstande a, welcher gleichzeitig nach dem schon früher erwähnten terpenartigen Stoff und auch nach anderen Körpern aromatisch roch.

Der Destillationsrückstand a war trüb und auf seiner Oberfläche schwammen ölige Tröpfchen. Er wurde nach vorheriger genauer Neutralisation mit Barythydrat mit Wasser verdünnt, mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Flüssigkeit vorsichtig der Destillation unterworfen, so daß nahezu die Gesamtmenge des Äthers und nur Spuren des typischen Riechstoffes überdestillierten.

Die im Destillationskolben rückständige einige ccm betragende und wenig Äther enthaltende alkoholische Flüssigkeit reagierte sehr schwach sauer und hatte einen starken aber nicht reinen Geruch nach dem typischen Riechstoff. Die geringfügige Menge Säure neutralisierte ich mit sehr stark verdünnter Natronlauge und fügte zu der Flüssigkeit 30 ccm $^1/_2$ N.-Natronlauge hinzu. Die alkalische Flüssigkeit mit den aufschwimmenden öligen Tröpfchen färbte sich nach und nach stark gelb. Nach etwa vier Tagen war der Geruch nach dem typischen Riechstoff verschwunden und hatte einem eigenartig aromatischen Geruch Platz gemacht. Der terpenartige Geruch war hierbei sehr deutlich. Der durch Titration mit Säure ermittelte Verbrauch an $^1/_2$ N.-Natronlauge betrug 0,9 ccm.

Die mit $^1/_2$ N.-Schwefelsäure neutralisierte Flüssigkeit wurde wiederum alkalisch gemacht und sowohl in diesem als nachträglich in angesäuertem Zustande in derselben Weise wie bei dem Versuch II mit Äther ausgeschüttelt. Die nach der Verdunstung des Äthers der beiden ätherischen Ausschüttelungen hinterbliebenen Öle hatten einen ähnlichen Geruch, wie bei dem Versuche II.

Die mit Äther ausgeschüttelte wässerige schwefelsaure Flüssigkeit unterwarf ich einer Destillation im Wasserdampfstrome, um mich zu überzeugen, ob dieselbe noch

flüchtige Säuren enthielt. Bei der starken Verdünnung der Flüssigkeit war anzunehmen, daß die möglicherweise vorhandenen, in Wasser löslichen niederen Fettsäuren in der wässerigen Lösung verblieben oder höchstens zum geringen Teil in den Äther übergegangen waren, da ich die zum Ausschütteln verwendete Äthermenge möglichst beschränkt hatte.

Das etwa 400 ccm betragende Destillat war schwach trübe und reagierte fast neutral. Offenbar enthielt es flüchtige Säuren höchstens in nur sehr geringer Menge. Es wurde mit Barythydrat alkalisch gemacht, völlig eingedampft, der Rückstand mit heißem Wasser behandelt, die Flüssigkeit filtriert und bis zur Trockene eingedampft.

Der Abdampfrückstand war sehr gering und sein Geruch erinnerte nach Zusatz von zwei Tropfen verdünnter Schwefelsäure an Buttersäure. Die Menge des Abdampfrückstandes war so gering, daß sie jedenfalls den bei der Verseifung der ursprünglichen Flüssigkeit verbrauchten 0,9 ccm $^{1}/_{8}$ N.-Natronlauge nicht entsprach.

Der in heißem Wasser unlösliche Teil des barythaltigen Abdampfrückstandes löste sich nicht vollständig in Salzsäure auf. Die weisse Trübung der salzsauren Lösung war durch eine feinflockige Substanz verursacht, die sich nicht in Äther, wohl aber nach dem Abfiltrieren in Alkohol löste. Die Menge dieser Substanz war so gering, daß sie zu irgend einer näheren Prüfung nicht ausreichte.

Das Destillat b der Fraktion C war durch eine besondere Feinheit des Geruchs nach dem typischen Riechstoff ausgezeichnet und es war offenbar, daß sich derselbe von allen Fraktionen in diesem Destillate in reinster Form, d. h. am wenigsten durch andere aromatisch und terpenartig riechende Körper verunreinigt vorfindet, was sich auch durch die Untersuchung bestätigt hat.

Zur weiteren Reinigung und Isolierung des Riechstoffes wurde das Destillat b zunächst mit Wasser stark verdünnt, dann mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Flüssigkeit mehrmals mit Wasser geschüttelt. Der typische Riechstoff blieb stets in der ätherischen Lösung, welche einer vorsichtigen Destillation aus dem Wasserbade bei 50° nicht übersteigender Temperatur unterworfen wurde, sodaß hauptsächlich Äther und fast kein Riechstoff überdestillierte. Den etwa 50 ccm betragenden alkoholhaltigen Destillationsrückstand verdünnte ich behufs möglichster Entfernung des Alkohols mit Wasser, setzte noch Äther hinzu und wusch die ätherische Lösung mehrmals mit Wasser. Die von der wässerigen Flüssigkeit getrennte ätherische Lösung betrug ungefähr 30 ccm.

5 ccm dieser Lösung, in ein Glasschälchen gebracht, hinterließen nach der Verdunstung des Äthers bei Zimmertemperatur farblose Tropfen einer Flüssigkeit von überaus intensivem Geruch nach dem typischen Riechstoffe des Jamaika-Rums, die sich nach ungefähr einer Stunde unter Verbreitung eines sehr feinen, für den Jamaika-Rum charakteristischen Geruches im ganzen Laboratoriumsraum vollständig verflüchtigten Dieses Aroma ist indes im verdünnten Zustande charakteristischer als im konzentrierten. Wenn auch der Siedepunkt des typischen Riechstoffes sicher höher liegt als der des Alkohols, so verdunstet dieser eigenartige Körper dennoch verhältnismäßig leicht bei gewöhnlicher Temperatur. Zwar haftet im Gegensatze hierzu beim Verreiben von Rum auf der Handfläche der charakterische Geruch des Jamaika-Rums ziemlich lange der Hand an, allein dies rührt offenbar daher, daß der Jamaika-Rum noch schwerer flüchtige Stoffe als den typischen Riechstoff enthält, welche diesen in Lösung halten und an rascherer Verflüchtigung hindern. Wenn man aber den Rum durch Destillation in mehrere Fraktionen zerlegt und somit den typischen Riechstoff auf eine oder zwei

Fraktionen konzentriert, kann man die Wahrnehmung machen, dass diese Fraktionen zwar das Rumaroma viel stärker besitzen als der ursprüngliche Rum, daß es sich aber auf der Handfläche schneller verflüchtigt als dies beim Rum selbst der Fall ist.

Weitere 5 ccm derselben ätherischen Lösung wurden mit 5 ccm $^1/_{10}$ N.-Natronlauge einige Minuten geschüttelt und nach der Abtrennung der alkalischen wässerigen Schicht die ätherische Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen, bis das letztere keine alkalische Reaktion mehr zeigte. Der typische Riechstoff blieb unverändert im Äther gelöst und ist somit in Natronlauge nicht löslich. Die auf diese Weise vorbereitete ätherische Lösung versetzte ich mit 10 ccm $^1/_{10}$ N.-Natronlauge und ließ die Probe in einem wohl verschlossenen Kölbchen unter zeitweisem Umschütteln vier Tage stehen. Der Geruch war nach dieser Zeit entschieden verändert, zwar aromatisch aber nicht mehr dem typischen Riechstoff des Jamaika-Rums entsprechend. Der durch Titration mit Säure gefundene Verbrauch an $^1/_{10}$ N.-Natronlauge betrug nur 0,15 ccm.

Derselbe Versuch wurde nochmals wiederholt, nur mit dem Unterschiede, daß die Verseifung durch halbstündiges Erhitzen im kochenden Wasserbade unter Benutzung eines Rückflußkühlers stattfand. Hierbei wurde nur 0,1 ccm $^1/_{10}$ N.-Natronlauge verbraucht. Der Geruch der Probe war in derselben Weise verändert, wie bei dem vorhergehenden Versuch.

Ich zog zur Verseifung mit wässeriger Natronlauge absichtlich die ätherische Lösung heran, weil sich der Äther durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade verjagen und die wässerige Flüssigkeit direkt mit Säure prüfen läßt. Zu diesem Zwecke wurde die titrierte Flüssigkeit wiederum alkalisch gemacht, darauf mit Äther ausgezogen, nach der Abtrennung der ätherischen Schicht der Rest des Äthers aus der wässerigen Flüssigkeit durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade vertrieben und nach dem Abkühlen mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Bei beiden Versuchen entstand eine sehr geringe, kaum wahrnehmbare Trübung; irgend ein Geruch trat hierbei nicht auf.

Beim dritten Versuche fügte ich zu 5 ccm der durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge gereinigten ätherischen Lösung des Riechstoffes 10 ccm eines vorher über Natriumhydroxyd destillierten Alkohols und 10 ccm $^1/_{10}$ N.-Natronlauge hinzu, wobei eine Scheidung des Äthers von der übrigen Flüssigkeit nicht eintrat. Nach mehr als halbstündigem Erhitzen im Wasserbade unter Verwendung eines Rückflußkühlers blieb der Titer der Flüssigkeit fast derselbe. Der Geruch war in derselben Weise verändert wie bei den ersten beiden Proben.

Bei allen diesen Versuchen mit der aus der Fraktion b gewonnenen und gereinigten ätherischen Lösung des Riechstoffes blieb die alkalische Flüssigkeit im Gegensatze zu den Versuchen mit der Fraktion a farblos. Die Gelbfärbung der alkalischen Lösungen dürfte wohl in erster Linie den Aldehyden und somit auch dem Furfurol zuzuschreiben sein, welches sich in der besagten Fraktion tatsächlich vorfand. Auch der Verbrauch an Alkali dürfte wenigstens zum Teil den Aldehyden zuzuschreiben sein. Denn läßt man eine alkalische Furfurollösung stehen, so färbt sie sich anfänglich gelb, und wird nach und nach dunkel gefärbt. Beim Ansäuren einer derartigen dunkel gefärbten alkalischen Furfurollösung fällt ein rotbrauner flockiger Niederschlag aus.

Wie die Versuche mit der Fraktion b beweisen, ist der typische Riechstoff an dem Alkaliverbrauch so gut wie nicht beteiligt. Auch das Ausbleiben der Gelbfärbung weist darauf hin, daß dieser Körper kaum zu den Aldehyden zu zählen ist, wenn auch dieser Umstand nicht für alle Aldehyde Geltung zu haben braucht. Wir haben

aber bereits aus den früheren Versuchen erfahren, dass der typische Riechstoff sich gegen Phenylhydrazin, Semicarbazid und Hydroxylamin indifferent verhält. Ebensowenig geht er mit Natriumbisulfit irgend eine Verbindung ein. Dagegen wirkt die Natronlauge auf den Geruch des typischen Riechstoffes in der Kälte langsam, schneller in der Wärme verändernd ein, ohne daß hierbei eine Verseifung stattfindet.

Zur weiteren Prüfung reichte die noch vorhandene geringe Menge des Riechstoffes nicht mehr aus.

Aus der Untersuchung der Fraktion b geht hervor, dass der typische Riechstoff nicht zu den Estern zu zählen ist.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Aus den vorstehenden Untersuchungen lassen sich folgende Schlußfolgerungen ziehen:

1. Der Jamaika-Rum enthält einen ihm typischen Riechstoff, welcher die Basis seines Aromas bildet und weder in den europäischen Edelbranntweinen, noch in den Kunstprodukten vorkommt.

2. Der typische Riechstoff des Jamaika-Rums ist ein flüssiger, farbloser, sich an der Luft nicht schwer verflüchtigender Körper von einem eigenartigen, feinen, aromatischen Geruch. Der Siedepunkt dieses Körpers liegt höher als der des Äthylalkohols.

3. Der typische Riechstoff gehört weder den Estern, noch den Aldehyden oder Ketonen an. Er hat den allgemeinen Charakter eines ätherischen Öles und es ist nicht ausgeschlossen, daß er zu den Terpenen in naher Beziehung steht.

4. In verdünnter Natronlauge löst sich der typische Riechstoff nicht. Er zeigt gegen die erstere eine gewisse Widerstandsfähigkeit, doch nimmt er bei längerer Berührung mit derselben einen anderen aromatischen, aber mehr harzigen Geruch an. Irgend eine Abspaltung eines sauren, in der Natronlauge löslichen Körpers findet hierbei nicht statt.

5. Im Jamaika-Rum ist, ähnlich wie in anderen Edelbranntweinen, ein terpenartig riechender Körper enthalten, der ebensowenig wie der typische Riechstoff in den Kunstprodukten vorkommt. Indes ist er wegen des nicht stark hervortretenden Geruchs für die Echtheit des Jamaika-Rums viel weniger charakteristisch als der typische Riechstoff.

6. Im Jamaika-Rum kommen in den letzten Destillatfraktionen aromatisch riechende, zur Verharzung neigende Stoffe vor, die sich in Natronlauge zum größeren Teil lösen und auf Zusatz von Säure ausfallen. Es ist fraglich, ob derartige Körper primäre Gärungsprodukte sind. Denn sie können, wie auch andere aromatisch riechende Stoffe, aus den Aldehyden und sonstigen leicht in Reaktion tretenden Körpern entstehen.

7. Der geruchs- und geschmacksempfindliche Analytiker kann den Jamaika-Rum vom Kunst-Rum unschwer unterscheiden. Er ist auch in der Lage, wenigstens in der Mehrzahl der Fälle, Gemische von Jamaika-Rum mit Kunst-Rum zu erkennen.

8. Wenn auch die Werte der chemischen Analyse für sich allein keinen Schluß auf die Echtheit des Jamaika-Rums gestatten, so können sie dennoch eine Stütze für die Gesamtbeurteilung der untersuchten Probe bieten. Insbesondere ist die Esterzahl geeignet, zu entscheiden, ob ein konzentrierter oder gestreckter Rum vorliegt.

Über Farbenreaktionen einiger ätherischen Öle,

mit Berücksichtigung der Untersuchung der Fette gewürzter Schokoladen.

Von

Dr. R. Reich.

Mitteilung aus der Kgl. Untersuchungsanstalt beim Hygienischen Institut Leipzig.

I.

E. Gerber[1]) hat darauf hingewiesen, daß häufig die Fette reiner, sesamölfreier Schokoladen mit Furfurol-Salzsäure und mit Zinnchlorürlösung eine Rotfärbung geben; er hat gezeigt, daß diese, einen Sesamölgehalt vortäuschende Reaktion nicht vom Kakaorot herrührt, sondern durch gewisse Gewürzstoffe, wie Nelken, Zimt, Vanille, Benzoeharz und Perubalsam, die den Schokoladen zugesetzt oder womit sie bestrichen waren, bedingt wird.

Gerber verwendete zu seinen Versuchen alkoholische oder ätherische Auszüge von Zimt, Nelken, Vanille, Vanillin und Benzoeharz; Versuche mit den ätherischen Ölen selbst sind von ihm nicht ausgeführt worden.

Die ätherischen Öle bestehen aus zum Teil sehr reaktionsfähigen Körpern und ist es nicht ausgeschlossen, daß gerade auch die betreffenden Farbenreaktionen durch diese verursacht werden. Eine Prüfung der reinen ätherischen Öle mit den angeführten Reagentien dürfte daher zur Klärung der Frage, durch welche Bestandteile der betreffenden Gewürze die Rotfärbung der Schokoladenfette hervorgerufen wird, beitragen.

Aber noch nach einer anderen Richtung hin schien es mir erwünscht, die hier in Frage kommenden ätherischen Öle zu untersuchen. Verfälschungen von Schokoladen mit Sesamöl sind wiederholt beobachtet worden und da bekanntlich Sesamöl mit konzentrierter Salzsäure bei Gegenwart von gewissen Aldehyden, insbesondere Furfurol eine starke Rotfärbung gibt, Aldehyde aber Bestandteile vieler ätherischen Öle sind, so liegt die Frage nahe, wie sich diese aldehydhaltigen ätherischen Öle gegen Sesamöl-Salzsäure verhalten. Auch wird darauf zu achten sein, ob nicht vielleicht Furfurol selbst in den betreffenden ätherischen Ölen enthalten ist.

Nach Literaturangaben ist Furfurol mit Sicherheit nachgewiesen worden im Nelkenöl[2]), Ceylon-Zimtöl[3]), Bayöl-Vorlauf[4]), Lavendelöl[5]), Cypressenöl[6]) und im westindischen Sandelholzöl[7]).

Daß Furfurol im Nelkenöl enthalten ist, lehren folgende Versuche:

Gibt man in einen Schüttelcylinder einen Tropfen Nelkenöl — ich verwendete zu den Versuchen ein reines Nelkenöl aus Sansibar-Nelken von der Firma Schimmel & Co., Leipzig-Miltitz —, fügt 5 ccm Petroläther und 10 ccm konzentrierte Salz-

[1]) Diese Zeitschrift 1907, 13, 65.

[2]) Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Öle 1899, 676.

[3]) Berichte von Schimmel u. Co., Miltitz 1902, I, 65.

[4]) Daselbst 1901, I, 12.

[5]) Daselbst 1903, II, 44.

[6]) Daselbst 1904, II, 32.

[7]) Daselbst 1903, I, 72.

säure (spez. Gew. 1,19) hinzu und schüttelt kräftig durch, so wird die Salzsäure gelb gefärbt, eine Rotfärbung tritt aber innerhalb fünf Minuten nicht ein; erst bei längerem Stehen oder beim Erhitzen auf 50—70° tritt eine Rötung ein.

Gibt man aber an Stelle des Petroläthers 5 ccm einer Mischung von Sesamöl und Petroläther (20 Teile Sesamöl und 80 Teile Petroläther) hinzu, so entsteht unmittelbar, noch während des Schüttelns, eine starke rote Färbung. In der Stärke und im Farbenton stimmt die Reaktion vollkommen mit der überein, die beim Schütteln von Sesamöl-Salzsäure mit einer Furfurollösung zustande kommt. Um noch eine deutliche Farbenreaktion zu erzielen, genügt es, wenn man von einer 1%-igen alkoholischen Nelkenöllösung 3—5 Tropfen nimmt.

Mit anderen Ölen — an Stelle des Sesamöles —, wie Olivenöl und Kakaobutter, tritt die Reaktion nicht ein.

Der Hauptbestandteil des Nelkenöles ist das Eugenol, eine phenolartige Verbindung von der Zusammensetzung: $C_6H_3 . C_3H_5^{I} . OCH_3^{III} . OH^{IV}$. Führt man obige Versuche mit Eugenol aus, so zeigt sich folgendes:

Wird ein Tropfen Eugenol, in 5 ccm Petroläther gelöst, mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure geschüttelt, so tritt Gelbfärbung ein; auch beim Stehen ändert sich der Farbenton innerhalb 1/4 Stunde nicht. Erwärmt man aber auf 50—70°, so färbt sich die Salzsäure rotgelb bis rot. Schüttelt man Eugenol mit Sesamöl-Salzsäure, so tritt innerhalb fünf Minuten keine Rötung ein, erst nach längerem Stehen erfolgt eine schwache rotgelbe Färbung der Salzsäureschicht. Eugenol reagiert also mit Sesamöl-Salzsäure nicht in der Weise wie Furfurol. Ich habe dann noch mit zwei weiteren eugenolhaltigen ätherischen Ölen, einem Pimentöl und einem Bayöl, die gleichen Versuche angestellt. Beide Öle gaben wie das reine Eugenol mit Sesamöl-Salzsäure keine Rotfärbung, enthielten somit kein Furfurol, dagegen trat beim Erwärmen des Pimentöles und Bayöles mit konzentrierter Salzsäure ebenfalls eine Rotfärbung der Salzsäure ein.

Da es nicht ausgeschlossen ist, daß das Furfurol erst sekundär bei der Darstellung des Nelkenöles entsteht, so stellte ich mir durch Maceration von Nelken mit Alkohol, Äther und Petroläther Auszüge her und prüfte diese Auszüge auf ihr Verhalten gegen Sesamöl-Salzsäure, indem ich je 5 ccm des Auszuges mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure und 5 ccm Sesamölmischung kräftig durchschüttelte. Die alkoholischen und ätherischen Nelkenauszüge wurden hierbei intensiv und dauernd dunkelgelb gefärbt; der Petrolätherauszug färbte sich ebenfalls stark gelb; nachdem sich aber die Flüssigkeitsschichten getrennt hatten, war die Salzsäureschicht nicht sehr stark, aber doch deutlich rot gefärbt, wohingegen mit konzentrierter Salzsäure allein diese Reaktion nicht eintrat, sodaß also angenommen werden muß, daß in dem Nelkenauszug ebenfalls, wenn auch nur in äußerst geringen Mengen, Furfurol enthalten war.

Bei den alkoholischen und ätherischen Auszügen war diese schwache Rotfärbung wegen der Stärke der durch die konzentrierte Salzsäure bewirkten gelben Färbung des Gemisches nicht zu erkennen.

Da eine rote, durch Furfurol bedingte, Farbenreaktion jedoch nur mit sehr konzentrierten Auszügen eintrat, so kann angenommen werden, daß sie bei der Untersuchung von Fetten gewürzter Schokoladen nicht zu beobachten sein wird.

Gerber erhielt beim Behandeln eines ätherischen Auszuges von Nelken mit Zinnchlorürlösung eine Rotfärbung.

Nachdem von mir festgestellt worden war, daß Eugenol, sowie die eugenolhaltigen Öle, Nelken-, Piment- und Bayöl, bereits mit konzentrierter Salzsäure beim Erwärmen auf 50—70° eine deutliche rotgelbe bis rote Färbung geben, war anzunehmen, daß auch mit Zinnchlorürlösung eine ähnliche Reaktion eintreten würde. Durch Versuche wurde dies auch bestätigt.

Meine diesbezüglichen Versuche führte ich in der Weise aus, daß ich von einer 10%-igen Eugenollösung bezw. einer 10%-igen Lösung von Nelken-, Piment- und Bayöl in Petroläther je 3 Tropfen mit 5 ccm Petroläther und 2,5 ccm Zinnchlorürlösung mischte und das Glas in ein auf 80° erwärmtes Wasserbad stellte.

Innerhalb 3 Minuten hatte die Färbung die größte Intensität erreicht. Der Farbenton ist ein nicht rein roter, sondern ein mehr gelbroter und unterscheidet sich hierdurch in etwas von dem Sesamöl-Rot; die Stärke der Reaktion ist aber eine ziemlich bedeutende und es ist daher nicht ausgeschlossen, daß durch die Anwesenheit geringer Mengen eugenolhaltiger ätherischer Öle in Schokoladenfetten ein Sesamölgehalt vorgetäuscht werden kann.

Neben Nelken findet Zimt zum Würzen von Schokoladen vielfach Verwendung. Der wertvollste Bestandteil, sowohl des Ceylon-Zimtes als auch des chinesischen Zimtes ist der Zimtaldehyd. Ich behandelte auch Zimtaldehyd in der beim Nelkenöl beschriebenen Weise mit konzentrierter Salzsäure, Sesamöl-Salzsäure und Zinnchlorürlösung. Beim Schütteln mit konzentrierter Salzsäure wird der Zimtaldehyd intensiv gelb bis gelbgrün gefärbt, beim Erwärmen tritt keine Farbenänderung ein. Bei Anwesenheit von Sesamöl entsteht aber sofort beim Durchschütteln eine äußerst starke weinrote (violettrote) Färbung. Zwei Tropfen einer Zimtaldehydlösung, welche in 200 Teilen nur 1 Teil Zimtaldehyd enthält, genügen, um mit Sesamöl-Salzsäure eine deutliche Reaktion zu erhalten. Ersetzt man Sesamöl durch andere Öle, z. B. Olivenöl oder Kakaobutter, so tritt diese Rotfärbung nicht ein.

Es zeigt sich somit, daß Zimtaldehyd imstande ist, bei der Reaktion das Furfurol vollkommen zu ersetzen. Der Farbenton ist bei Verwendung von Zimtaldehyd ein violettroter, bei Anwendung von Furfurol ein rein roter, aber hinsichtlich der Stärke der Reaktion steht der Zimtaldehyd dem Furfurol wohl kaum nach. Dieselbe starke Farbenreaktion erhielt ich auch mit reinem Ceylon- und Cassiazimtöl. Da das Ceylonzimtöl außer Zimtaldehyd auch Furfurol enthält, so treten beim Behandeln dieses Öles mit Sesamöl-Salzsäure beide Aldehyde in Reaktion.

Behandelt man Zimtaldehyd mit Zinnchlorürlösung, so entsteht eine starke und beständige olivengrüne Färbung.

Eine deutlich grüne Färbung tritt noch ein, wenn man 1 ccm Zimtaldehyd in 20 ccm Petroläther löst und hiervon 5 Tropfen mit 5 ccm Petroläther und 2,5 ccm Zinnchlorürlösung schüttelt und das Gemisch 3 Minuten auf etwa 80° erwärmt. Bei Verwendung von Ceylon- oder Cassiazimtöl tritt zunächst ebenfalls eine olivengrüne, sehr bald aber in ein schmutziges Rot oder Rotbraun übergehende Färbung ein.

Als drittes und wichtigstes Gewürz für Schokoladen und Schokoladenwaren ist Vanille bezw. Vanillin zu nennen. Vanillin gehört ebenfalls zu den aromatischen Aldehyden. Gerber fand, daß eine Vanillinlösung mit Furfurol-Salzsäure (bezw. konzentrierter Salzsäure) und mit Zinnchlorürlösung eine Rotfärbung gibt. Nach meinen Versuchen tritt eine schwache Rötung mit konzentrierter Salzsäure und mit Zinnchlorürlösung nur bei Anwendung konzentrierter Lösungen und bei längerer Einwirkung ein. Viel bedeutsamer ist aber wiederum die Reaktion mit Sesamöl-Salzsäure.

[Fortsetzung S. 456.]

Tabelle I.

Angewendete Substanz	Farbenreaktionen mit: konz. Salzsäure (spez. Gew. 1,19)			Sesamöl-Salzsäure	Zinnchlorür-Lösung (Bettendorf's Reagens)	
	Nach dem Schütteln	Nach 15 Minuten	5 Minuten auf 50—70° erhitzt		Nach 3 Minuten	Nach dem Erkalten
Eugenol	gelb	gelb	rot (gelbrot)	schwach gelb, später rosa	rosa	rosa
Nelkenöl	„	rot (gelbrot)	nelkenrot	tief dunkelrot	rot	rot
Pimentöl	„	gelb	rosa	gelb, später schwach rosa	rosa	rot (mit gelbem Stich)
Bayöl	„	„ (braungelb)	„	gelb, später rosa	„	gelbrot
Zimtaldehyd . .	„	„	grüngelb	stark rotviolett	gelbgrün	tief olivengrün
Cassiazimtöl . .	„	„	„	rotviolett	olivengrün	braunrot
Ceylonzimtöl . .	„	„	„	„	„	„
Benzaldehyd . .	farblos	schwach rosa	schwach rosa	stark safranrot	gelb	schwach rot
Furfurol	gelb	rötlich	trübe, schmutzigrot	stark rot	rötlich	trübe, tief violettrot
Vanillin	„	gelb	gelb	stark blauviolett	gelb	rotgelb
Citronenöl . . .	hellgelb	hellgelb	„	gelb (später grünlich mit Stich ins Rote)	„	gelb
Anisöl	farblos	farblos	farblos	rosa	hellgelb	schwach rosa
Pfefferminzöl . .	gelb	gelb	gelb (braungelb)	gelb	gelb	dunkel gelb
Menthol	farblos	farblos	farblos	farblos	hellgelb	hellgelb
Thymol	„	„	„	„	„	„
Carvon	„	„	„	fast farblos (später schwach grün)	„	hellgelb (Petroläther rosa)
Kümmelöl . . .	„	„	„	schwach grün	„	hellgelb
Ingweröl	gelb	gelb	gelb	gelb	gelb	gelb
Eucalyptusöl . .	„	„	„	rotgelb	„	gelb (orange)
Campher	farblos	farblos	schwach gelb	farblos	schwach gelb	fast farblos

[Fortsetzung von S. 454.]
Gibt man zu 2—3 Tropfen einer 1%-igen alkoholischen Vanillinlösung 5 ccm Sesamölgemisch (bestehend aus 20 Teilen Sesamöl und 80 Teilen Petroläther), und 10 ccm konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1,19), so tritt beim Schütteln eine starke violettrote, bald in Blauviolett übergehende Färbung auf. Die Färbung ist beständig und sehr stark.

Nachdem sich gezeigt hatte, daß die aromatischen Aldehyde Zimtaldehyd und Vanillin mit Sesamöl-Salzsäure starke Farbenreaktionen geben, war es mir von Interesse zu erfahren, wie sich Benzaldehyd, der Hauptbestandteil des Bittermandelöles und Kirschlorbeeröles, gegen dieses Reagens verhält.

Der Versuch lehrte folgendes: Während Benzaldehyd mit konzentrierter Salzsäure und mit Zinnchlorürlösung nur bei Anwendung von Wärme eine schwache Rotfärbung gab, entstand beim Schütteln von Benzaldehyd mit Sesamöl-Salzsäure eine starke safrangelbe (rotgelbe) Färbung. Es genügen ebenso wie bei Furfurol, Zimtaldehyd und Vanillin wenige Tropfen einer 1%-igen Lösung, um eine deutliche Färbung zu erzielen.

Ich stellte hierauf mit den drei Reagentien: konzentrierte Salzsäure, Sesamöl-Salzsäure und Zinnchlorürlösung noch Versuche mit verschiedenen anderen ätherischen Ölen an. Es waren Citronenöl, Anisöl, Pfefferminzöl, Menthol, Thymol, Carvon, Kümmelöl, Ingweröl, Eucalyptusöl und Campher. Obwohl ich die Öle in unverdünnter Form angewandt habe, wurde doch, abgesehen von unbedeutenden Farbenumschlägen, mit keinem dieser Öle eine Farbenreaktion von der Stärke, wie sie bei Nelkenöl, Zimtöl, Vanillin oder Benzaldehyd beobachtet worden war, erhalten.

Der aliphatische (olefinische) Terpenaldehyd Citral, der wichtigste Bestandteil des Citronenöles, reagiert mit Sesamöl-Salzsäure nicht in der Weise wie die genannten Aldehyde. Auch enthielt keines der Öle Furfurol oder ähnlich reagierende aromatische Aldehyde. Die mit den terpenhaltigen ätherischen Ölen: Citronen-, Kümmel-, Pfefferminz-, Ingwer- und Eucalyptusöl, sowie mit Campher und Menthol angestellten Versuche haben schließlich noch gezeigt, daß die Terpene und Abkömmlinge der Camphan- und Terpangruppe Campher und Menthol mit konzentrierter Salzsäure, Sesamöl-Salzsäure und Zinnchlorürlösung keine charakteristisch gefärbten Verbindungen geben.

Die Ergebnisse der Versuche sind in der vorstehenden Tabelle I zusammengestellt.

II.

C. Hartwich und M. Winkel[1]) haben gezeigt, daß eine größere Anzahl Phenole und Gerbstoffe mit Vanillin-Salzsäure Farbenreaktionen geben. L. Rosenthaler[2]) hat diese Versuche auf Ketone und eine große Reihe ätherischer Öle ausgedehnt und gefunden, daß auch mit diesen Stoffen in den meisten Fällen starke Farbenerscheinungen eintraten. Nach seinen Untersuchungen färben sich ätherische Öle, die Pinen oder Limonen enthalten, beim Erhitzen mit dem Reagens grün, so z. B. die Koniferenöle und Aurantiaceenöle, ferner Labiaten- und Umbelliferenöle. Die Sesquiterpene, wie das Caryophyllen des Nelkenöles, zeigen die Grünfärbung nicht. Öle, die Linalool oder Geraniol, oder deren Ester enthalten, zeigen beim Erhitzen mit Vanillin-Salzsäure eine Violettfärbung. So verhalten sich Bergamott-, Neroli-, Citronen-, Lavendel-, Rosen- und Palmarosenöl.

---

[1]) Arch d. Pharm. 1904, 242, 462.

[2]) Zeitschr. analyt. Chem. 1905, 44, 29 .

Einzelne Öle geben mit dem Reagens eine rosarote oder violettrote Färbung; die Ursache hierfür dürfte nach Rosenthaler in einem Keton- oder Phenolgehalt dieser Öle zu suchen sein.

Nach den Versuchen Rosenthaler's reagieren Nelkenöl und Zimtöl so gut wie gar nicht mit Vanillin-Salzsäure. Da sowohl Vanillin als auch Nelken und Zimt zum Würzen der Schokoladen verwendet werden, ein Schokoladenfett also sowohl Vanillin als auch die Bestandteile des Nelken- und Zimtöles enthalten kann, so habe ich auch noch die Einwirkung von Vanillin-Salzsäure auf Nelkenöl und Zimtöl studiert. Daran anschließend wurden noch mit einer Anzahl anderer ätherischen Öle Versuche ausgeführt.

Da bei der Anwendung unverdünnter Öle — Rosenthaler nimmt je 1 Tropfen des reinen Öles — in vielen Fällen so starke Färbungen auftraten, daß man die Farbentöne und die Übergänge einer Färbung in eine andere nicht scharf erkennen konnte, so habe ich mir von sämtlichen Ölen, die ich untersuchte, 10%-ige Lösungen in Petroläther hergestellt. Wo der Petroläther zum Lösen nicht ausreichte, wie beim Zimtaldehyd, Zimtöl und Furfurol, fügte ich noch geringe Mengen Alkohol — es genügten einige Tropfen —, hinzu, bis eine klare Lösung eintrat.

Von diesen Ölgemischen verwendete ich zu jedem Versuch 3—5 Tropfen, verdünnte noch mit 5 ccm Petroläther, gab 5 ccm einer 1%-igen Vanillin-Salzsäure (1 g Vanillin : 100 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,19) hinzu, schüttelte kräftig durch und tauchte das Gefäß in ein siedendes Wasserbad.

Die mit den verschiedenen ätherischen Ölen und aromatischen Substanzen erhaltenen Farbenreaktionen sind in der nachstehenden Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

Farbenreaktionen mit Vanillin-Salzsäure.

Angewandte Substanz	Nach dem Schütteln	Nach dem Erhitzen	Nach dem Erkalten
Eugenol	gelb	weinrot	braunrot
Nelkenöl	"	"	"
Pimentöl	"	"	"
Bayöl	"	"	"
Thymol	himbeerrot	himbeerrot	himbeerrot
Carvon	gelb dann weinrot (violettrot)	rotviolett	rotviolett
Kümmelöl	" " " "	"	"
Anisöl	gelb	gelbrot	braunrot
Benzaldehyd	"	violettrot	schmutzig rotviolett
Zimtaldehyd	"	grüngelb	grüngelb
Cassiaöl	"	"	"
Ceylonzimtöl	"	"	"
Furfurol	"	rot (schmutzig rot)	schmutzig rot
Campher	"	grün	blau
Menthol	"	grün (hellgrün)	"
Pfefferminzöl	rot (weinrot)	blauviolett	"
Citronenöl	"	blaugrün	"
Ingweröl	"	"	"
Eucalyptusöl	"	"	"
Terpentinöl (amerikanisches)	"	rotviolett	blauviolett

Aus dieser Tabelle ist folgendes zu ersehen:

Nelkenöl gibt mit Vanillin-Salzsäure eine rosarote, schnell in Weinrot, dann in Dunkelbraunrot übergehende Färbung. Wie aus der Tabelle I zu entnehmen ist, färbt sich Nelkenöl bereits beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure rot, bei Gegenwart von Vanillin tritt diese Reaktion jedoch bedeutend rascher ein und sie ist von größerer Stärke.

Dieselbe Farbenerscheinung wie Nelkenöl geben reines Eugenol und das eugenolhaltige Pimentöl und Bayöl. Zimtaldehyd, Ceylonzimtöl und Cassiaöl werden durch Vanillin-Salzsäure stark grüngelb gefärbt; dieselben Färbungen treten aber bereits beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure ein.

Anisöl, Benzaldehyd und Furfurol geben beim Erwärmen mit dem Reagens rotgelbe, violettrote oder braunrote sehr schnell mißfarbig werdende Farbenerscheinungen.

Beachtenswert ist die Färbung, welche bei der Einwirkung von Vanillin-Salzsäure auf Thymol ($C_6H_3 \cdot CH_3{}^{I} . OH^{III} C_3H_7{}^{IV}$) eintritt. Eine Thymollösung wird, wie Tabelle I zeigt, durch konzentrierte Salzsäure weder in der Kälte noch beim Erwärmen in der Farbe verändert. Wird aber Thymol mit Vanillin-Salzsäure geschüttelt, so tritt sofort eine ungemein starke, auch beim Erwärmen noch beständige himbeerrote Färbung auf. Bei der Einwirkung von Vanillin-Salzsäure auf das Keton Carvon ($C_{10}H_{14}O$), sowie auf das carvonhaltige Kümmelöl entstehen ebenfalls starke und beständige violettrotgefärbte Verbindungen.

Die Kohlenwasserstoffe der Camphan- und Terpangruppe, sowie ihre Abkömmlinge Campher und Menthol geben mit dem Reagens starke rote, violette, grüne und blaugrüne Färbungen, die alle nach kurzer Zeit in Blau oder Blauviolett übergehen.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die Ergebnisse der vorstehenden Untersuchungen lassen sich in nachstehende Sätze zusammenfassen:

1. Nelkenöl enthält Furfurol und gibt daher mit Sesamöl-Salzsäure die bekannte rote Sesamölreaktion. Desgleichen wurde mit einem durch Maceration von Nelken mit Petroläther erhaltenen konzentrierten Nelkenauszug eine zwar bedeutend schwächere, aber doch deutlich rote, durch Furfurol bedingte Farbenreaktion erhalten.

2. Eugenol und die eugenolhaltigen Öle Nelkenöl, Pimentöl und Bayöl geben mit konzentrierter Salzsäure beim Erwärmen, sowie mit Zinnchlorürlösung und mit Vanillin-Salzsäure rote, weinrote, gelbrote und braunrote Färbungen.

3. Beim Schütteln der aromatischen Aldehyde Zimtaldehyd, Vanillin und Benzaldehyd mit Sesamöl und konzentrierter Salzsäure entstehen äußerst stark gefärbte Verbindungen und zwar mit Zimtaldehyd eine rotviolette, mit Vanillin eine blauviolette und mit Benzaldehyd eine gelbrote (safranrote) Verbindung. In der Stärke stehen die genannten Farbenreaktionen der mit Furfurol erhaltenen nicht nach.

4. Die Zimtaldehyd enthaltenden Ceylonzimt- und Cassiaöle geben die gleichen Farbreaktionen wie der reine Zimtaldehyd.

5. Bei der Behandlung von Zimtaldehyd mit Zinnchlorürlösung tritt eine olivengrüne, ziemlich beständige Färbung auf.

6. Ceylonzimtöl und Cassiaöl werden durch Zinnchlorürlösung ebenfalls grün gefärbt, die Färbung geht aber rasch in ein unreines Rot bezw. Rotbraun über.

7. Bei der Untersuchung von Fetten gewürzter Schokoladen ist auf die Farben-

reaktionen, welche konzentrierte Salzsäure und Zinnchlorürlösung mit Eugenol geben, und welche geeignet sind einen Sesamölgehalt vorzutäuschen, Rücksicht zu nehmen.

Desgleichen ist zu beachten, daß Schokoladenfette, welche geringe Mengen Zimtaldehyd oder Vanillin enthalten und gleichzeitig mit Sesamöl verfälscht sind, mit konzentrierter Salzsäure stark rotviolett bezw. blauviolett gefärbte Verbindungen geben.

8. Wird eine Thymollösung mit Vanillin-Salzsäure geschüttelt, so entsteht eine starke rein himbeerrote, beständige Färbung.

9. Carvon und das Carvon enthaltende Kümmelöl geben mit Vanillin-Salzsäure violettrote (weinrote) beständige Farbenreaktionen.

10. Die Terpene und ihre Abkömmlinge Campher und Menthol sowie die ätherischen Öle, welche derartige Verbindungen enthalten, wie Pfefferminzöl, Citronenöl, Ingweröl, Eucalyptusöl und Terpentinöl, färben sich mit Vanillin-Salzsäure stark rot, violettrot, grün oder blaugrün. Alle diese Färbungen gehen aber beim Erwärmen sehr bald in Blau oder Blauviolett über.

Über kupferhaltige Gemüse-Konserven.

Von

Dr. G. Graff in Mannheim.

Nicht mit Unrecht weist C. Brebeck in seiner Veröffentlichung über den gleichen Gegenstand[1]) darauf hin, wie wenig sich die Nahrungsmittelchemie im Laufe des letzten Decenniums mit der Frage der gekupferten Gemüsekonserven beschäftigt hat, trotzdem dieser Frage sicherlich eine viel grössere Bedeutung zukommt, als mancher anderen auf nahrungsmittelchemischem bezw. nahrungsmittelpolizeilichem Gebiete liegenden Frage, die erschöpfende Behandlung erfahren hat.

Wenn man, wie Verfasser, einen genauen Einblick in die Verhältnisse der Konserven-Industrie getan hat und weiß, welche ungeheueren Mengen von Kupfer alljährlich in Form von Kupfersulfat den Gemüse-Konserven einverleibt und mit letzteren in den menschlichen Organismus überführt werden, so wird man zu der Überzeugung gelangen müssen, daß die Frage der gekupferten Konserven und ihrer Beurteilung eine sehr wichtige ist.

Man könnte ja meinen, daß die Frage des Kupferns der Gemüse-Konserven insofern eine völlig gelöste sei, als das Reichsgesetz vom 5. Juli 1887, betr. die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben, in § 1 die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben zur Herstellung von Nahrungs- und Genußmitteln verbietet, und als solche Farbstoffe und Farbstoffzubereitungen auch diejenigen aufführt, welche Kupfer enthalten, sodaß hiernach die Verwendung von Kupfersalzen als Zusatz zu Konserven verboten wäre; aber praktisch liegt die Sache nicht immer so einfach, denn schon Brebeck weist in seiner oben erwähnten Veröffentlichung darauf hin, daß beispielsweise in Baden seitens des Großh. Ministeriums des Innern unterm 31. Dezember 1906 ein Erlaß ergangen ist, der bestimmt, daß eine Beanstandung der Gemüse-Konserven unterbleiben kann, wenn der Gehalt an metallischem

[1]) Diese Zeitschrift 1907, 13, 548.

Kupfer in 1 kg Konserven nicht mehr als 30 mg beträgt; diese 30 mg Kupfer entsprechen 0,1181 g krystallisiertem Kupfersulfat, welches Salz ja ausschließlich zu der „Kupfern" oder „Grünen" genannten Behandlung verwendet wird. Soweit diesseits bekannt ist, werden von der vorgenannten hohen Behörde außerdem Erwägungen gepflogen, ob diese Grenze von 30 mg Kupfer nicht auf 55 mg entsprechend 0,2166 g krystallisiertem Kupfersulfat erhöht werden könne.

Andererseits kann man übrigens auch Zweifel hegen, ob nicht das Reichsgesetz vom 5. Juli 1887 in bezug auf das Kupfern der Konserven insofern eine Lücke aufweist, als es lediglich die Verwendung gesundheitsschädlicher „Farben", welche Kupfer enthalten, verbietet, während wohl niemand zu behaupten imstande ist, daß das in der Konserven-Industrie verwendete Kupfersulfat eine Farbe sei; denn die „Farbe", welche durch das Kupfersulfat erzielt wird, entsteht bekanntlich erst als Verbindungsprodukt des Kupfersalzes mit gewissen in den grünen Gemüse-Arten enthaltenen Stoffen.

Wenn auch die Art der Herstellung der gekupferten Konserven als bekannt vorausgesetzt werden kann, so möge sie hier doch mit wenigen Worten gestreift sein:

Das zu verwendende Kupfersulfat wird nach Maß oder Gewicht — gelegentlich auch nur nach dem Augenmaß oder dem Griff der Hand! — in den gewöhnlich kupfernen Kochkessel[1]) mit Wasser geschüttet und das Gemüse nach Eintritt des Kochens zugefügt; man kocht eine bestimmte Anzahl von Minuten, gießt nach dem Kochen das überschüssige Wasser mit dem nicht von den Konserven aufgenommenen Kupfersulfat nach Möglichkeit ab und „blanchiert", indem man den Inhalt des Kessels mechanisch in ein entsprechend großes, siebartig durchlöchertes Metallgefäß umschüttet, welches man in Wasser eintauchen kann und so das Blanchieren — d. h. das Waschen des abgekochten Gemüses mit Wasser — gestattet, worauf das Gemüse in Dosen abgefüllt und in diesen sterilisiert wird.

Die Ausführung des Blanchierens hängt in ihrem Erfolg aber sehr von der Art des gerade zur Verarbeitung kommenden Gemüses ab und ist im allgemeinen um so unvollkommener, je wässeriger und lockerer die betreffende Konserve ist; so lassen sich z. B. Erbsen verhältnismäßig gut, abgekochter Kohl oder Spinat aber nur recht schlecht blanchieren. Hieraus erklärt es sich, daß bei gleich hohem Kupferzusatz Spinat und Kohl, welcher letztere übrigens nicht in bedeutendem Maße zu Konserven verarbeitet wird, immer den höchsten Gehalt an Kupfer aufzuweisen pflegen.

Das Grünen der Gemüse mit Kupfer wird bekanntlich in besonders großem Umfange in Frankreich betrieben und dieser Gebrauch, richtiger Mißbrauch, ist von dort namentlich seitens der Konserven-Fabrikanten Süddeutschlands übernommen worden, da diese behaupten, daß ihre Ware gegenüber den französischen Konserven ohne den Zusatz des Kupfers nicht konkurrenzfähig sei.

In Norddeutschland war dieser Zusatz bisher wenig gebräuchlich; er wird aber neuerdings unter der gleichen Angabe, auf Grund derer die süddeutschen Konserven-Fabrikanten das Kupfern nicht entbehren zu können glauben, bedauerlicherweise auch dort eingeführt. Es kann gewiss Fälle geben, in denen eine unkontrollierbare Handlungsweise ausländischer Konkurrenz den Wunsch der inländischen Fabrikanten auf

[1]) Neuerdings werden mit gutem Erfolg auch Aluminium-Kessel verwendet.

Gestattung von im Ausland üblichen, rechtlich zweifelhaften, aber chemisch nicht nachweisbaren Gebräuchen berechtigt erscheinen läßt. Aber derartige Erwägungen sollten in den Fällen fallen gelassen werden, wo es sich um den Gebrauch bezw. Zusatz nicht völlig indifferenter Substanzen wie Kupfersulfat handelt; denn Kupfersulfat ist kein indifferenter Körper, es gehört arzneilich zu den vorsichtig aufzubewahrenden Mitteln, den sogenannten „Separanden".

Bei gekupferten Konserven können aber Erwägungen gedachter Art schon deshalb nicht in Frage kommen, weil nichts leichter ist, als einen Kupferzusatz der Konserven festzustellen, und daher nichts einfacher ist, als die vom Auslande kommenden Konserven gleich an der Grenze auf ihre vorschriftsmäßige Beschaffenheit zu prüfen und sie gegebenenfalls zu beschlagnahmen, wenn sie Kupfer enthalten, sodaß die ausländische Konkurrenz keinen ausreichenden Grund für die Gestattung von Kupferzusatz zu Konserven bieten kann.

Richtig ist nach meinen Erfahrungen zwar, daß in erster Linie nicht die geringwertigeren Waren, z. B. bei Erbsen, sondern in erster Linie die besten Waren gekupfert werden. Aber nicht anzuerkennen ist die Behauptung, daß die gekupferten Konserven durch das Kupfern appetitlicher gemacht werden. Mit Kupfer versetzte Gemüse-Konserven, die grüner aussehen, als dies der Natur der Sache nach bei der abgekochten Ware der Fall sein kann, können nur demjenigen appetitlicher als ungekupferte Konserven gleicher Güte erscheinen, welcher nicht weiß, daß die grüne Farbe lediglich auf Kupfersalze zurückzuführen ist; denn derjenige, der weiß, daß die grüne Farbe lediglich durch Zusatz von Kupfersalzen erzielt ist, wird wie Verfasser die gegrünten Konserven nicht für appetitlicher, sondern fär unappetitlicher halten, zumal man den Konserven, die man etwa im Wirtshaus oder sonst wo aufgetischt bekommt, als Sachkenner zwar ansehen kann, ob sie gegrünt sind, aber nicht erkennen kann, ob der Kupfergehalt ein ganz kleiner oder ein bedeutender ist, sodaß Verfasser es vorzieht, derartige ihm irgendwo vorgesetzte Konserven stets unberührt stehen zu lassen, um nicht Gefahr zu laufen, unter Umständen eine als Brechmittel wirkende Dosis des Kupfersalzes zu verzehren.

Besonders wichtig, aber wohl nicht überall bekannt ist nämlich der Umstand, daß allgemein das Mehrfache, oft das Vielfache derjenigen Menge an Kupfersalz bei der Färbung zugesetzt wird, welche hier oder da als zulässig gestattet, oder als im Sinne eines absichtlichen Zusatzes nicht sicher nachweisbar angesehen wird; und zwar erfolgt der erhöhte Kupferzusatz deshalb, weil seitens der Konserven-Fabrikanten geltend gemacht wird, daß ohne die Anwendung einer größeren, überschüssigen Kupfermenge die Färbung nicht genügend oder jedenfalls nicht genügend gleichmäßig sei.

Dieser Umstand allein schon erweckt aber die schwersten Bedenken dagegen, einen Kupfergehalt der Konserven in irgend welcher Höhe zuzulassen, zumal, wie weiter unten ausgeführt werden wird, der Fabrikant es unter diesen Umständen gar nicht in der Hand hat, den Kupfergehalt innerhalb der zulässigen Grenze zu halten.

In welchem Maße häufig in den Konserven-Fabriken das Kupfersulfat verwendet wird und welche Mengen von Kupfer dem menschlichen Organismus hierdurch zugeführt werden, darüber mögen einige Worte gestattet sein, die vielleicht in besonderem Maße für den inneren Mediziner von Interesse sind und jedenfalls nachdenklich stimmen können.

Im Jahre 1905 hatte ich Gelegenheit, auf Veranlassung der Staatsanwaltschaft umfassende Feststellungen darüber zu treffen, ob bezw. in welchem Umfange eine in Süddeutschland gelegene Konserven-Fabrik den von ihr fabrizierten Gemüsen Kupfer zugefügt habe, nachdem eine in einer Stadt Mittel-Deutschlands erhobene und seitens des betreffenden Untersuchungsamtes untersuchte Dose von Spinat, welche aus der in Süd-Deutschland gelegenen Fabrik geliefert sein sollte, den außerordentlich hohen Gehalt von 0,3564 g Kupfer = 1,41 g kryst. Kupfersulfat im Kilogramm der Konserve aufgewiesen hatte. Es handelte sich dabei um eine bedeutende Fabrik, die sich des besten Rufes erfreut und die, wie ich aus eigener Erfahrung beifügen kann, abgesehen von der Verwendung des Kupfers, als eine technisch musterhaft geführte Fabrik bezeichnet werden muß.

Aus den beschlagnahmten Büchern und Fakturen der Firma stellte ich damals fest, daß für das Jahr 1903 in mehreren Fässern zusammen 210 kg Kupfersulfat bezogen und verbraucht wurden, während die nämliche Firma im Jahre 1904 201 kg, im Jahre 1905 329 kg Kupfersulfat in ihrem Betrieb zum Kupfern der Konserven verwendet hatte.

Für den Zeitraum von drei Jahren hatte die betreffende Firma also zum Grünen von Konserven nicht weniger als 740 kg Kupfersulfat verbraucht.

Da sich aus den Fabrikationsbüchern der Firma gleichzeitig genau feststellen ließ, wieviel Gemüse-Konserven „gegrünt" worden waren, so ließ sich berechnen, daß auf 1 kg Konserve — in erster Linie Erbsen und Bohnen — im Jahre 1903 durch-

No.	Bezeichnung der Konserven	Nominelles Gewicht der Packung	Wirkliches Gewicht der Packung	Gesamt-Gewicht des Doseninhalts	Gewicht des Inhalts der Dose an eigentlicher Konserve	Gewicht des Inhalts der Dose an Einbettungsflüssigkeit	Gehalt der eigentlichen Konserve an Trockensubstanz
		kg	g	g	g	g	%
1	Grünkohl	—	—	—	—	Bei der voluminösen Beschaffenheit des Materials war Brühe nicht abgießbar	—
2	Spinat	1	1020	859	859		5,37
3	Spinat[1]	1	1040	890	890		5,10
4	Spinat[1]	1	1044	893	893		5,40
5	Spinat[1]	1	988	838	838		4,42
6	Erbsen (feinste Qualität)[1]	1	1005	860	595	265	13,85
7	Erbsen (mittlere Qualität)	1	1040	895	610	285	18,00
8	Erbsen mit Karotten[1][2]	1	1090	935	700	235	15,55
9	Erbsen mit Karotten[1][2] { Erbsen Karotten	1	1015	870	375 230	265	20,50 7,14
10	Prinzeßbohnen (feinste Qual.)[1]	1	1050	885	470	415	6,58
11	Schnittbohnen (feinste Qual.)[1]	1	1050	900	585	315	5,74

[1]) Im Jahre 1905 auf Veranlassung der Staatsanwaltschaft direkt in einer Konservenfabrik erhoben.

[2]) Die Karotten erhalten keinen direkten Kupferzusatz, sondern werden den gekupferten Erbsen unmittelbar nach dem Abkochen beigemischt. — Bei No. 9 wurden Erbsen und Karotten mechanisch durch Auslesen getrennt und der Kupfergehalt sodann in jedem der Teile gesondert bestimmt; auffällig ist dabei der auch in den Karotten festgestellte erhebliche Kupfergehalt.

schnittlich 0,90 g, im Jahre 1904 durchschnittlich 0,71 g und im Jahre 1905 durchschnittlich 0,96 g krystallisiertes Kupfersulfat verbraucht worden waren.

In nachstehender Tabelle findet sich eine Anzahl von Analysen zusammengestellt, die mit Ausnahme derjenigen unter No. 1 auf behördliche Veranlassung ausgeführt wurden und von denen die in der Fußnote[1]) näher bezeichneten solche Konserven betreffen, welche im Jahre 1905 in der schon oben erwähnten Fabrik hergestellt waren und auf staatsanwaltschaftliche Anordnung daselbst erhoben wurden.

Die sämtlichen mitgeteilten Analysenzahlen sind die Ergebnisse je zweier, zur Kontrolle doppelt ausgeführter und gut übereinstimmender gewichtsanalytischer Bestimmungen, bei denen das Kupfer stets durch doppelte Fällung mit Schwefelwasserstoff abgeschieden wurde.

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, schwankt der Gehalt an metallischem Kupfer im Kilogramm Konserve zwischen 51 und 351 mg und beträgt im Durchschnitt der in der Tabelle aufgeführten Untersuchungen 155 mg = 610 mg krystallisiertem Kupfersulfat, also mehr wie die Hälfte der nach dem Deutschen Arzneibuche als höchste Einzelgabe festgesetzten Menge dieses Salzes, welches bekanntlich als Brechmittel Verwendung findet.

Zu der Tabelle ist noch Verschiedenes zu bemerken:

Zunächst mag der Umstand gestreift werden, daß es offenbar zur Übung geworden ist, die Blechdosen ganz oder teilweise in das Gewicht der betreffenden Konserven einzurechnen, sodaß z. B. 1 kg eingemachte Erbsen aus 145 g Blechdose

Gehalt der eigentlichen Konserve an Kupfer, berechnet als		Gehalt der überstehenden Brühe (Einbettungsflüssigkeit) an Kupfer, berechnet als		Gehalt des gesamten Doseninhalts an Kupfer, berechnet als		Kupfergehalt in 1 kg eigentlicher Konserve, berechnet als	
metallisches Kupfer (Cu) %	krystallisiertes Kupfersulfat ($CuSO_4 . 5H_2O$) %	metallisches Kupfer (Cu) %	krystallisiertes Kupfersulfat ($CuSO_4 . 5H_2O$) %	metallisches Kupfer (Cu) %	krystallisiertes Kupfersulfat ($CuSO_4 . 5H_2O$) %	metallisches Kupfer (Cu) mg	krystallisiertes Kupfersulfat ($CuSO_4 . 5H_2O$) mg
0,0149	0,0587	—	—	—	—	149	578
0,0352	0,1390	—	—	0,3032	1,1940	352	1390
0,0145	0,0570	—	—	0,1298	0,5130	145	570
0,0137	0,0540	—	—	0,1230	0,4860	137	540
0,0172	0,0677	—	—	0,1441	0,5675	172	677
0,0150	0,0590	0,0032	0,0126	0,0977	0,3844	150	590
0,0088	0,0346	0,0033	0,0130	0,0631	0,2485	88	346
0,0119	0,0470	—	—	0,0832	0,3290	119	470
0,0128 0,0072	0,0504 0,0283	} 0,0027	0,0106	0,0717	0,2823	107	423
0.0240	0,0945	0,0028	0,0110	0,1244	0,4900	240	945
0,0051	0,0200	0,0028	0,0110	0,0388	0,1528	51	200

und 860 g Inhalt besteht, von welchem letzteren noch rund 1/3 für völlig wertlose, wässerige, über der eigentlichen Konserve stehende Brühe abgeht, sodaß eine solche Dose mit Erbsen nur rund 600 g Erbsen enthält; dieses Verhältnis wird bei 1/2 kg-Dosen noch erheblich ungünstiger. Wenn hierzu der Fabrikant auch einwenden wird, daß die Kalkulation des Preises dem Inhalt entspreche, so wäre es doch erwägens-

wert, Festsetzungen über Größe und Inhalt behördlicherseits zu treffen, denn der Spielraum ist bezüglich des Inhalts vielfach ein recht erheblicher, und im allgemeinen ist es nicht Brauch, das Gewicht der Verpackung mit zum Inhalt zu rechnen.

Von größerer Bedeutung ist der Umstand, daß eine einheitliche Feststellung der Frage, was als Konserve anzusehen ist, nicht besteht; denn der Doseninhalt besteht, wie oben ersichtlich, bei Erbsen-Konserven gewöhnlich annähernd aus $^2/_3$ Erbsen und $^1/_3$ Wasser; bei Bohnen ist die Menge der Brühe teilweise noch erheblich größer. Diese Brühe, die im wesentlichen nichts anderes als sterilisiertes Blanchierwasser darstellt und zumeist von der Hausfrau abgegossen wird, ist nach diesseitigem Erachten keinesfalls zur Konserve zu rechnen, und es ist ein etwaiger zugelassener Höchstgehalt an Kupfer deshalb nur auf die nach dem Abgießen oder Ablaufenlassen der überstehenden Brühe zurückbleibende eigentliche Konserve (Erbsen, Bohnen, Gurken) zu berechnen.

Bei grünem Kohl oder Spinat, welche Konserven spezifisch sehr leicht und voluminös sind, wird sich Brühe nach dem Öffnen der Dosen im allgemeinen allerdings nicht abgießen lassen.

Dort, wo ein Gehalt an Kupfer als zulässig erachtet wird, sollte jedenfalls eine maßgebende Bestimmung im vorstehenden Sinne erfolgen; denn wenn die Berechtigung der vorstehend wiedergegebenen Ansicht auch kaum zweifelhaft sein kann, so könnte es sich gelegentlich doch ereignen, daß sich ein Sachverständiger findet, der geneigt ist, den Gesamtinhalt einer Dose, also auch das über der eigentlichen Konserve stehende Wasser als „Konserve" anzusprechen und den etwa höchstzugelassenen Kupfergehalt auch auf dieses Wasser mitzubeziehen. Da dieses Wasser aber, wie schon gesagt, Blanchierwasser ist, bezw. nachträglich aufgefüllt wurde, so ist es gegenüber der wirklichen Konserve fast kupferfrei und die Berechnung des prozentualen Kupfergehaltes würde sich deshalb erheblich zugunsten des kupfernden Fabrikanten und zuungunsten des Konsumenten verschieben, wenn man den Kupfergehalt auf den wechselnden, aber stets sehr hohen Gehalt an aufgefülltem Wasser mitbeziehen wollte.

Besonders interessant erschien es, in eine Prüfung der Frage einzutreten, ob die Behauptung sehr bedeutender Konserven-Fabrikanten, der Zusatz von 30 und selbst 55 mg Kupfer genüge nicht zur gleichmäßigen Durchfärbung der Konserven, richtig sei.

Es wurde diese Prüfung hauptsächlich an Erbsen verschiedener Qualität vorgenommen, zumal Erbsen den größten Prozentsatz derjenigen Konserven ausmachen, welche gekupfert zu werden pflegen.

Das Ergebnis der vorgenommenen Versuche ist dahin zusammenzufassen, daß in keinem Fall mit 30 mg auf 1 kg Konserven, gelegentlich aber wohl mit 55 mg = 0,2166 g krystallisiertem Kupfersulfat eine „befriedigende"[1]) Durchfärbung erzielt wurde. Vielfach aber blieb die Färbung insofern mangelhaft, als sich die Konserven nicht gleichmäßig durchfärbten, und es läßt sich nach den angestellten Versuchen nicht im voraus erkennen, ob bei Anwendung von 55 mg Kupfer bei der einzelnen Gemüsesorte die Durchfärbung eine gleichmäßige wird; da ein Nachfärben durch wiederholtes Kochen unter nachträglich erneutem Kupferzusatz aber natürlich nicht angängig ist, weil eine bestimmte Kochdauer des Gemüses nicht überschritten werden kann, so wird der Fabrikant, sofern er überhaupt kupfern will, es in der Praxis wohl nicht wagen, die Gemüse mit einem Zusatz von 55 mg Kupfer

---

[1]) „Befriedigend" im Sinne des Konservenfabrikanten.

unter Umständen scheckig zu färben, sondern er wird von vornherein einen höheren Kupferzusatz wählen. Im allgemeinen ließ sich bei den vorgenommenen Versuchen feststellen, daß die zartesten Erbsen den relativ größten Kupferzusatz zur gleichmäßigen Durchfärbung nötig hatten, bezw. bei der Verwendung von 55 mg Kupfer am häufigsten eine ungleichmäßige Durchfärbung aufwiesen.

Die aufgenommene Kupfermenge schwankte bei den mit 55 mg Kupfer auf 1 kg Konserven angestellten Versuchen zwischen 40 und 85 % des Zusatzes, während sich aus der weiter unten aufgeführten Zusammenstellung ergibt, daß bei Verwendung größerer Kupferzusätze die von den Konserven aufgenommene Kupfermenge 50 % des gemachten Zusatzes nicht überschritt.

Es wurden nämlich seitens einer großen Konservenfabrik, die auf Grund eigener Versuche den Standpunkt vertritt, daß mit 55 mg Kupfer auf 1 kg Konserven eine gleichmäßige Durchfärbung der Konserven zumeist nicht erzielt werden kann, eine Anzahl sorgfältiger Versuche mit größeren, in der Praxis für nötig gehaltenen Kupferzusätzen angestellt und die Konserven sodann von mir einer genauen Untersuchung auf den Kupfergehalt unterzogen. Da diese Versuche direkt der Praxis und dem Großbetrieb entstammen, so dürften die Ergebnisse von besonderem Interesse sein und sollen deshalb in der nachstehenden Tabelle wiedergegeben werden.

No.	Art des Gemüses	Verarbeitete Menge des Gemüses	Kupfer-Zusatz auf 1 kg Gemüse		Kupfer-Gehalt in 1 kg fertigen Gemüsekonserven		Menge des aufgenommenen Kupfers in % des Kupferzusatzes
			berechnet als metallisches Kupfer (Cu)	berechnet als kryst. Kupfersulfat ($CuSO_4 . 5H_2O$)	berechnet als metallisches Kupfer (Cu)	berechnet als kryst. Kupfersulfat ($CuSO_4 . 5H_2O$)	
		kg	mg	mg	mg	mg	%
1	Feinste Erbsen . .	50	253	1000	118	465	46,5
2	„ „ . . .	nicht mehr genau feststellbar, aber mindestens 20 kg	260	1030	78	305	29,6
3	Feine Erbsen . . .		205	810	96	378	46,6
4	Mittelfeine Erbsen .		154	610	43	171	27,4
5	„ „ . .		154	610	59	230	37,1
6	Prinzeßbohnen . .	20	253	1000	112	443	44,3

Aus der vorstehenden Zusammenstellung geht hervor, daß der Kupfergehalt der Konserven 27,4—46,6 % der den Gemüsen zugesetzten Menge betrug und ferner, daß nur in einem Falle der Kupfergehalt des konservierten Gemüses (mit 43 mg) weniger wie 55 mg auf 1 kg Konserven betrug und diesen Wert nur in einem weiteren Fall mit 59 mg um ein Geringes überschritt. In allen übrigen Fällen ist diese Grenze erheblich, zweimal um mehr als das Doppelte überschritten und doch waren seitens der Fabrikleitung bei den einzelnen Sorten nur diejenigen Zusätze gemacht worden, die man je nach der Qualität für absolut notwendig hielt.

Die obigen Ausführungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Der in Süd-Deutschland leider stark ausgebreitete und in Nord-Deutschland in der Ausbreitung begriffene Mißbrauch des Kupferzusatzes zu Konserven verdient insbesondere aus folgenden Gründen keine Befürwortung:

1. Kupfersalze sind keine indifferenten Stoffe; die Konservenfabriken bedürfen aber zur sicheren und gleichmäßigen Durchfärbung der zu grünenden Kon-

serven so erheblich überschüssiger Zusätze von Kupfer, daß die Gestattung jeglichen Kupferzusatzes bedenklich erscheint. Dies um so mehr, als damit gerechnet werden muß, daß auch kaum dem Säuglingsalter entwachsenen Kindern vielfach in Jahreszeiten, in denen frisches Gemüse nicht zu haben ist, Konserven wie Spinat u. dgl. gegeben werden.

2. Bei Gestattung oder Duldung eines Kupferzusatzes zu Konserven würde sich der Zustand ergeben, daß man das Kupfer wohl innerlich genießen, aber nicht — nach § 3, Absatz 1 des Gesetzes vom 5. Juli 1887, betr. die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben — auf die Haare bringen darf.

3. Die Erwägung, daß ohne die Gestattung eines Kupferzusatzes zu Konserven wie Erbsen, Bohnen, Spinat, Kohl eine Benachteiligung der inländischen Fabrikanten gegenüber ausländischer Konkurrenz stattfinden würde, ist hinfällig, sobald man bei den ausländischen Fabrikaten ebenfalls den Kupferzusatz beanstandet und sie einer genauen Kontrolle unterwirft; denn Kupferzusätze lassen sich in einer für die Beurteilung durchaus sicheren und zuverlässigen Weise feststellen.

Da kupferne Kessel für die Fabrikation der Konserven beim Kochen des Gemüses nicht notwendig sind, vielmehr Aluminiumkessel neuerdings mit gutem Erfolg verwendet werden, so wäre der Fabrikant dafür verantwortlich zu machen, daß bestimmbare Mengen von Kupfer in den Konserven nicht vorhanden sind; denn anderenfalls kann ja auch ohne direkten Kupferzusatz bis zu einem gewissen Grade eine Kupferung erzielt werden durch Stehenlassen der abgekochten Konserven in den kupfernen Gefäßen, wie dies z. B. seitens der Fabrikanten bei Reineklauden zu geschehen pflegt, die man nicht direkt mit Kupferzusätzen versieht, sondern bei denen die Aufnahme des Kupfers im gewünschten Maße schon durch Stehenlassen der Reineklauden — gewöhnlich über Nacht — in den kupfernen Gefäßen erreicht wird.

Es wäre vielmehr bei der Ausdehnung des Handelsverkehrs dringend erwünscht, daß nicht nur die einzelnen deutschen Bundesstaaten eine einheitliche Beurteilung der Sachlage beibehielten, wie dies sicherlich auch überall beabsichtigt ist, sondern daß auch die ausländischen grünen Konserven möglichst schon an der Grenze einer strengen Kontrolle auf Kupferzusatz unterzogen und gegebenenfalls schon beim Eintritt in das Inland zurückgewiesen oder beschlagnahmt würden.

In diesem Sinne wären namentlich die von Frankreich eingeführten Gemüse zu prüfen.

Denn die Kupferzusätze zu Konserven haben am letzten Ende keinen anderen Zweck als lediglich den, ungekupferten Gemüsen von ursprünglich geringerer oder auch gleicher Qualität durch ihre scheinbar sorgfältiger ausgeführte Verarbeitung den Rang abzulaufen. Dies bezieht sich auf alle Qualitäten, also auch auf solche, welche von Haus aus die beste Beschaffenheit besaßen.

Die Kupferzusätze machen aber auch die Ware nicht appetitlicher, wie dies seitens der Konserven-Fabrikanten mit Vorliebe behauptet wird. Sie tun dies allenfalls nur für denjenigen, welcher sich in der durch die Kupferzusätze beabsichtigten, irrigen Meinung befindet, daß es sich um besonders gutes und besonders sorgfältig zur Konserve verarbeitetes Gemüse handelt. Sobald der Konsument über die wirkliche Sachlage aufgeklärt ist und weiß, daß die grüne Farbe der Konserven auf Zusatz

von Kupfersalzen zurückzuführen ist, wird er diese Ware nicht mehr für appetitlicher als ungekupferte Konserven ansehen.

Wird aber eine gleichmäßig strenge Kontrolle gegenüber gekupferten Gemüsen gehandhabt, die sich in erster Linie gegen die in großer Menge eingeführten, stark gekupferten französischen Gemüse richten muß, so entfällt mit demselben Augenblick für die inländischen Fabrikanten jeder Grund, für eine Kupferung einzutreten Die inländischen Fabrikanten werden vielmehr, wie mir wiederholt von dieser Seite versichert wurde, froh sein, wenn sie von dem lediglich aus Gründen der Konkurrenz ausgeführten Kupfern der Gemüse absehen können.

Über die Bestimmung des Kupfers in Konserven.

Im Anschluß an vorstehende Ausführungen möge noch das Nachfolgende über die Bestimmung des Kupfers in Konserven gesagt sein:

Wie schon oben mitgeteilt, wurden die angeführten Analysenergebnisse sämtlich auf gewichtsanalytischem Wege erhalten und wurde hierbei nach Vorschrift der „Vereinbarungen"[1]) verfahren, nur mit der Abänderung, daß die durch Fällen mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Kupferniederschläge nach dem Auswaschen vorsichtshalber unter Veraschen des Filters wieder in Salpetersäure gelöst und nach dem Abdampfen und Wiederaufnehmen mit Salzsäure nochmals mit Schwefelwasserstoff gefällt wurden. Dieses Verfahren hat sich für genaues Arbeiten als erforderlich erwiesen.

Das von Brebeck in seiner schon oben erwähnten Arbeit angegebene Verfahren der Abscheidung des Kupfers durch Reduktion mit Zink in einer Platinschale erschien gegenüber der sehr umständlichen, zeitraubenden und wenig angenehmen doppelten Fällung mit Schwefelwasserstoff so vorteilhaft, daß in eine Nachprüfung der Zuverlässigkeit dieses Verfahrens zum Zwecke ihrer etwaigen Anwendung eingetreten wurde.

Brebeck schreibt vor, 50 g der Konserve nach dem Vortrocknen zu veraschen, die Asche nach dem Befeuchten mit Wasser in starker Salzsäure zu lösen, abzufiltrieren, das Filter mit Rückstand zu veraschen, die Asche mit Salzsäure zu erwärmen, zu filtrieren und das Filtrat mit dem ersten Filtrat zu vereinigen. Die vereinigten Filtrate werden eingedampft, mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und heiß mit Ammoniak im Überschuß versetzt. Die bei Gegenwart von Kupfer blaue Lösung wird vom Niederschlage abfiltriert und dieser gründlich mit heißem Wasser ausgewaschen. Das in einer Platinschale aufgefangene, eingeengte und mit Salzsäure angesäuerte Filtrat wird durch ein in die Flüssigkeit gebrachtes Stückchen chemisch reinen Zinks reduziert und das Kupfer als hellroter glänzender Belag in der Platinschale erhalten. Die Reduktion soll sich besonders in der Wärme rasch vollziehen und gewöhnlich in 10 Minuten beendet sein. Nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol wird die Schale bei 100—105° getrocknet und das Kupfer sodann gewogen.

Um die Zuverlässigkeit dieses Verfahrens nachzuprüfen, wurde in folgender Weise vorgegangen:

Es wurde eine Kupfersulfatlösung von bestimmtem Gehalt an metallischem Kupfer hergestellt. Von dieser Lösung wurden in einer Glühschale auf 25 bezw. 50 g kupferfreie Konserven — Prinzeßbohnen — 0,0025 bezw. 0,0050 g metallisches Kupfer in Form von Kupfersulfatlösung gebracht, die Masse jeweils auf dem Wasser-

[1]) „Vereinbarungen" 2, 113.

bade eingedunstet, verascht, mit Salpetersäure aufgenommen, filtriert und eingedampft, der Rückstand mit Salzsäure aufgenommen und das Kupfer mit Schwefelwasserstoff doppelt gefällt. Es wurden gegenüber der theoretisch zugesetzten Menge von 0,0100 % Kupfer 0,0106 bezw. 0,0103 % Kupfer gefunden.

Mit dieser wie vorstehend gewichtsanalytisch auf ihren Gehalt kontrollierten Kupferlösung wurden nach den Angaben Brebeck's Versuche angestellt, indem die mit bestimmten Lösungsmengen befeuchteten Bohnen eingetrocknet, verascht und nach Brebeck's Angaben weiter behandelt wurden. Es ergab sich gleich bei den ersten Versuchen, daß ein durch Zusatz des Ammoniaks in der bläulichen Flüssigkeit entstandener, ziemlich bedeutender, weißlicher Niederschlag das Kupfer beim Auswaschen zum erheblichen Teil zurückhielt und es trotz fortgesetzten Auswaschens mit selbst anormal großen Mengen von heißem Wasser nicht hergab, sodaß naturgemäß der Kupfergehalt zu gering gefunden wurde. Anscheinend war das Zurückhalten der Kupferlösung auf einen hohen Tonerdegehalt der Substanz zurückzuführen. Da aber gleichzeitig ein kleiner Zinngehalt in den Bohnen festgestellt wurde, so wurde die von Brebeck gegebene Vorschrift in nachstehender Weise abgeändert:

Es wurden 25 bezw. 50 g Bohnen in Glühschalen eingewogen, mit abgemessenen Mengen von Kupferlösung durchfeuchtet und die Bohnen nach dem Eintrocknen verascht; darauf wurde statt mit starker Salzsäure mit Salpetersäure ausgezogen, zur Trockne verdampft, jetzt mit Salzsäure aufgenommen, mit Ammoniak neutralisiert, dann wieder schwach salzsauer gemacht und die Flüssigkeit in einer neuen, vollständig glatten Platinschale mit Hilfe eines Stückchens chemisch reinen Zinks in der Wärme reduziert.

Es wurden dabei folgende Ergebnisse erhalten:

Versuch No.	Zugesetzte Kupfermenge	Zeitdauer der Reduktion	Durch Reduktion wiedergefundene Kupfermenge	Versuch No.	Zugesetzte Kupfermenge	Zeitdauer der Reduktion	Durch Reduktion wiedergefundene Kupfermenge
1	0,0025 %	10 Minuten	0,0020 %	8	0,0050 %	30 Minuten	0,0050 %
2	0,0025 „	10 „	0,0022 „	9	0,0050 „	30 „	0,0048 „
3	0,0025 „	15 „	0,0023 „	10	0,0050 „	30 „	0,0050 „
4	0,0025 „	20 „	0,0024 „	11	0,0050 „	30 „	0,0044 „
5	0,0050 „	10 „	0,0020 „	12	0,0050 „	30 „	0,0052 „
6	0,0050 „	15 „	0,0037 „	13	0,0050 „ [1]	30 „	0,0050 „ [1]
7	0,0050 „	25 „	0,0043 „	14	0,0050 „ [1]	30 „	0,0051 „ [1]

Wie sich aus der vorstehenden Zusammenstellung ergibt, war die Reduktion bei einer Zeitdauer von 10 Minuten auch in der Wärme meistens nicht beendet, sodaß aus diesem Grunde im Anfang mehrfach ungenügende Ergebnisse erhalten wurden. Bei einer Zeitdauer von 30 Minuten wurden aber bei der vorstehend angegebenen Arbeitsweise recht gute Ergebnisse erhalten, sodaß dieses Verfahren wegen der erheblich kürzeren Zeitdauer zur Vorprüfung oder auch an Stelle der zweiten gewichtsanalytischen Bestimmung wohl empfohlen werden darf.

[1]) Bei diesen Versuchen war auch die Veraschung in einer Platinschale ausgeführt worden.

Über Zwiebackverunreinigungen.

Von

Regimentsarzt Dr. phil. et med. **Erhard Glaser.**

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium des K. k. Militärsanitätskomitees in Wien. (Vorstand: Generalstabsarzt Prof. Dr. Florian Ritter von Kratschmer.)

Wenn im nachstehenden über zwei zufällige Zwiebackverunreinigungen berichtet wird, so geschieht dies deshalb, weil die eine durch die Art ihrer Entstehung ungemein interessant ist, die andere aber für die Zwiebackbereitung eine gewisse Tragweite in praktischer Hinsicht besitzt.

I.

Beim Militärverpflegungsmagazin in G. wurde Zwieback hergestellt, der, obwohl man sich vorher von der tadellosen Beschaffenheit der dazu verwendeten Rohstoffe überzeugt hatte, teilweise grüne Stellen und Streifen aufwies. Bevor man auf die färbende Ursache aufmerksam wurde, waren 7 Hitzen zu 690 Proben von je 150 g, das sind 1449 Portionen zu 500 g Zwieback aus 784 kg Zwiebackmehl erzeugt. Die zur Aufklärung der Ursache dieser Erscheinung vorgenommene genaue Besichtigung konnte feststellen, daß grüne Streifen und Stellen überall dort vorkamen, wo sich Kümmelkörner vorfanden. Es war dies umso auffälliger, als mit dem von derselben Firma gleichzeitig bezogenen Kümmel bereits tadelloser Zwieback erzeugt worden war.

Um Klarheit über das Wesen des Farbstoffes zu gewinnen, mußte das Kümmelmuster einer genauen Besichtigung bezw. Untersuchung unterzogen werden.

Der Kümmel lag in Originalpäckchen zu 5 kg, wie er von der Firma bezogen wurde, vor; er bestand aus gut ausgewachsenen reifen Früchten, welche nur mit sehr spärlichen Labkrautfrüchtchen (Galium) und Mäusekot verunreinigt waren. Die Tälchen der Spaltfrüchte besaßen eine braune, die Rippen dagegen eine etwas strohgelbe oder licht gelbbraune Farbe. Beim Zerreiben zwischen den Fingern entwickelten sie einen starken Kümmelgeruch, und beim Benetzen mit Wasser gaben sie keinen Farbstoff ab. Das zum Verbacken des beanstandeten Zwiebacks verwendete Kümmelmuster hatte dieselbe Beschaffenheit wie das vorher beschriebene, doch zeigten sich unter der Lupe einzelne (sehr wenige) Früchtchen meist an einer Seite, selten an der Spitze mit intensiv grün gefärbten aber nur oberflächlich sitzenden Flecken bedeckt.

Die Art dieses Farbstoffes festzustellen, war die nächstliegende Aufgabe. Hierzu wurde ein Teil des Kümmels (20 g) mit Wasser ausgelaugt und die so gewonnene blaugrüne Flüssigkeit mit Amylalkohol geschüttelt. Der Farbstoff ging vollständig in diesen über. Der Amylalkoholauszug hinterließ beim Verdampfen auf dem Wasserbade einen braunroten Rückstand, der mit konzentrierter Schwefelsäure eine gelbe Lösung gab. Auf Zusatz von Salzsäure nahm der wässerige Auszug einen Stich ins Rotgelbe an. Wurde jedoch die wässerige Lösung mit Natronlauge versetzt, so trübte sie sich und wurde unter Bildung eines blaßgrünen Niederschlages entfärbt. Wurde nun mit Äther ausgeschüttelt, so färbte sich der farblose ätherische Auszug auf Zusatz von Essigsäure grün. Der Farbstoff wurde durch essigsaures Blei nicht gefällt,

färbte Wolle grün und machte sich spektralanalytisch durch Auslöschung in Blau und einen Streifen in Orange, der auf Zusatz von Salpetersäure nicht verändert wurde, kenntlich. Alle vorstehenden Reaktionen gab auch der wässerige Auszug aus dem mit obigem Kümmel hergestellten Zwieback. Danach bestand der Farbstoff aus dem unter den Namen Malachitgrün, Viktoriagrün, Neugrün, Solidgrün, Vert Diamant, Bittermandelgrün, Echtgrün, Benzoylgrün, Benzalgrün im Handel vorkommenden Salz des Tetramethyl-di-p-amidotriphenylcarbinols.

Es erhoben sich die Fragen, ob abgesehen von der Appetitlichkeit auch die Genußfähigkeit dieses Zwiebacks beeinträchtigt worden war, ferner ob der Farbstoff zufällig, oder in der Absicht, irgendwelche Verschlechterungen, die mit dem Kümmel vorgenommen wurden, zu verdecken, auf diesen gekommen war.

Was die erste Frage anlangt, so treten zwar nach Blaschko[1]) bei Arbeitern, welche solche Farbstoffe darzustellen haben, Gewerbeekzeme sowie Krankheitserscheinungen auf und verursachen nach Focke[2]) diffuse Hautentzündung und Schwitzen der Hände, aber nach Kobert[3]) doch nur bei sehr lange andauernder Beschäftigung mit dem Farbstoff. Ebenso traten bei Tieren nur dann lokale Reizerscheinungen auf, wenn sie mit reichlichen Mengen des Farbstoffes gefüttert wurden. Es ist daher in Österreich durch Verordnung vom 29. September 1895[4]) die Färbung von Zuckerbäckereiwaren und Likören damit gestattet und die Schweizerischen analytischen Chemiker sowie Lehmann[5]) führen diesen Farbstoff als ungiftig an. Wenn nun auch sicher ist, daß Malachitgrün nur in konzentrierter Form lokale Reizwirkung auszuüben und insbesondere in so geringen Mengen die Gesundheit nicht zu gefährden vermag, so erscheint doch ein solcher Zwieback unappetitlich, wird nur mit Widerwillen genossen, ist nicht bekömmlich; dagegen ist er als Tierfutter unbedenklich.

Ein mit diesem Farbstoff behafteter Kümmel ist natürlich nicht verwendbar, denn wenn sich auch die Farbe rasch und ganz durch Waschen entfernen läßt, so verliert der Kümmel doch dadurch einen beträchtlichen Teil seines Extraktgehaltes, auf dem seine Wirkung und sein Geschmack beruhen.

Daraus ging auch im vorliegenden Falle hervor, daß es sich um eine zufällige und nicht um eine absichtliche Verunreinigung handelte, welche vorgenommen wurde, um etwa minderwertigem oder entöltem Kümmel den Schein einer besseren Ware zu geben. So haben solche zu diesem Zwecke vorgenommenen Färbungen z. B. beim Fenchel mit Chromgelb Neumann Wender[6]) und mit grünem Ocker Jukenack und Sendtner, mit Schüttgelb Gregor[7]) beobachtet.

Sowohl bei dem verunreinigten, als auch bei dem nicht verunreinigten Kümmel betrug der Gehalt an wässerigem Extrakt 14,5 %, der Gehalt an ätherischen Ölen 4,2 %. Es sind dies Zahlen, wie sie auch sonst einem vollwertigen holländischen Kümmel, und um einen solchen handelte es sich, entsprechen. Hierzu kam noch, daß nur einzelne Körner und sehr wenige (8 %) dabei nur oberflächlich an kleinen Stellen gefärbt waren.

---

[1]) Deutsche medizinische Wochenschrift 1891, No. 45 u. 46.

[2]) Deutsche Vierteljahresschrift für öffentliche Gesundheitspflege 1898, **30**, 711.

[3]) Kobert, Kompendium der praktischen Toxikologie Stuttgart 1903, S. 108.

[4]) Österreichisches Sanitätswesen 1895, 7, 371 u. 467.

[5]) Lehmann, Die Methoden der praktischen Hygiene 1901, S. 535.

[6]) Österreichische Chemikerzeitung 1899, **2**, 588 und diese Zeitschrift **1900**, **3**, 252.

[7]) Österreichische Chemikerzeitung 1899, **2**, 638 und diese Zeitschrift **1900**, **3**, 253.

II.

Eine besondere praktische Wichtigkeit kommt dem zweiten Falle von Zwiebackverunreinigung zu, welche 75 000 Portionen Schnittzwieback zu je 500 g betraf und in einem Korpsbereiche gelegentlich der periodischen Untersuchung konstatiert wurde. Der Zwieback wies nämlich nach zweijähriger Lagerung ohne sonstige Zeichen des Verdorbenseins an den Rindenseiten der Zwiebackschnitten braune, etwas ins Innere reichende Flecken auf, ließ einen unangenehmen, an ranziges Fett oder Öl erinnernden Beigeschmack erkennen und hatte einen dumpfen Geruch.

Über die Ursachen dieser Mängel, über ihre Stärke und deren Folgewirkung auf die Genußfähigkeit des Zwiebacks äußerten sich die Kommissionsbefunde der betroffenen Verpflegungsmagazine verschieden und zwar aus dem Grunde, weil die Vorstellungen über das Entstehen sich nur auf mehr oder weniger warscheinliche Vermutungen gründeten. So wurde von den einzelnen die bisherige Aufbewahrungsart, Verpackung in Kisten oder Fässern, mit Einsätzen aus Blech und Karton, der Zusatz von Anis, ja sogar Verunreinigung mit Maschinenöl oder Farbe hierfür verantwortlich gemacht und dementsprechend entweder sofortiger Verbrauch vorgeschlagen oder auf Ungenießbarkeit erkannt, während andere wieder den Antrag stellten, der stark fleckige Zwieback wäre auszuscheiden und zu veräußern, der weniger fleckige wäre abzuschaben und wie der fleckenfreie nach entsprechender Lüftung in Kisten ohne Einsätze verpackt weiter im Vorrate zu belassen.

Zur besseren Erklärung des Nachfolgenden soll nur kurz das Verfahren, das beim Zwiebackbacken eingehalten wird, soweit notwendig, geschildert[1]) werden. Der vorbereitete Teig, der bei Backstubentemperatur von 30° 20 Minuten lang der Gärung überlassen worden ist, wird auf der Teigpresse gepresst und auf der Teigwalzmaschine bis auf eine Dicke von 6--10 mm ausgewalkt. Diese Teigbänder werden dann auf der Zwiebackformmaschine bei einer Walzenstellung von 3—4 mm in Flecken mit 18 bezw. Kuchen mit 72 Zeltchen geformt. Zwei Kuchen oder acht Flecken kommen auf Bleche (Unterteile der Preßbrotformen) und werden etwa 30 Minuten lang der Nachgärung überlassen. Sodann werden sie im Dampfschrank 5—10 Minuten lang einem Dampfdruck von 0,2 Atmosphären ausgesetzt. Hierauf kommt der Zwieback sofort zum Ausbacken, welches bei einer Temperatur von über 200° C in 25 bis 30 Minuten erfolgt.

Bei der Besichtigung des beanstandeten Zwiebackes fiel vor allem auf, daß die obere und die untere Seite desselben mehr oder weniger mit mohn- bis linsengroßen Flecken bedeckt war, wogegen die Schnittflächen von denselben vollkommen frei erschienen. Der Zwieback war trocken, wurmfrei und zeigte an der Bruchfläche ein glasiges, wenig poröses Aussehen. Beim Anschlagen an einen festen Körper gab er einen hellen Ton. Die Rinde war hellbraun, glatt, zeigte sonst eine gleichförmige Beschaffenheit und war frei von Schimmelansatz. Sämtliche Zwiebackschnitten, auch solche ohne Flecken zeigten einen säuerlich dumpfigen Geruch und gleichmäßig einen ranzigen Geschmack. Die Flecken, die dem Zwieback ein gesprenkeltes Aussehen verliehen, waren unter der Lupe deutlich als von zweierlei Art zu erkennen.

Die kleinen rotbraunen bis schwarzen, mohnsamengroßen Flecken rührten zweifellos, wie auch die betreffende Erzeugungsstätte vermutete, von kleinen eingedrückten Zwiebackbröseln früherer Backungen her und erschienen, je nachdem, ob sie

---

[1]) Tlapek, Technisches Handbuch für militärische Verpflegsorgane. Wien 1908, S. 129.

zweimal oder öfters mit gebacken wurden, karamellisiert oder sogar verkohlt. Es werden nämlich zum Einstauben des Zwiebackteiges beim Einlegen in die Backbleche (Preßbrotformen) aus ökonomischen Rücksichten Zwiebackbrösel verwendet, welche sich an den nicht ganz glatten Stellen der Backbleche, in den Vertiefungen der Bodenfläche in verbranntem Zustande ansetzen, durch die Feuchtigkeit des nächsten Teiges aber wieder aufgeweicht und beim Backen aus den Vertiefungen der Bleche wieder herausgehoben werden, wodurch dieselben auf das Backprodukt übergehen.

Schon nach dem Aussehen wesentlich anderer Herkunft waren die größeren stecknadelkopf- bis linsengroßen, unregelmäßig geformten Flecke, welche den Anschein erweckten, als ob der Zwieback mit einer braunen Flüssigkeit bespritzt worden wäre. Diese Flecke waren von rostbrauner Farbe und ließen unter der Lupe einen deutlichen Fettglanz erkennen. Mikroskopisch zeigten sie weder Hyphen noch Sporen, welche auf eine Verderbnis durch Pilze deuten würden, sondern es erschien die ganze Stärkekörnermasse gleichmäßig gelbbraun gefärbt. Schabte man die Flecken ab und versetzte die Masse mit Salzsäure, so löste sich der Farbstoff zum Teil und durch Zusatz von Ferrocyankaliumlösung entstand sofort ein reichlicher, stark blaugefärbter Niederschlag. Dieser Versuch ließ sich auch direkt auf dem Zwieback ausführen. Es rührten diese Flecke daher fast ausschließlich von Rost her.

Ebenso leicht konnte mit dem abgeschabten Flecken auf Papier ein Fettfleck und mit dem Rückstand aus dem ätherischen Extrakt aus diesen Rotfärbung mit Sudan und Schwarzfärbung mit Osmiumsäure erzielt werden. Da nun zur Zwiebackbereitung keinerlei Fett geschweige denn Öl (welche insbesondere, wenn sie ranzig wären, ein Lösungsmittel für den Rost bilden könnten) zur Verwendung kommt, so kann als Ursache dieses Vorkommnisses bloß die Öl- bezw. Fettmenge der Anisfrüchte angesprochen werden. Das Endospermgewebe dieser Früchte ist ziemlich fetthaltig (bis etwa 10%) und gerade so wie die im Papier zerdrückten Anisfrüchte einen Fettfleck hinterlassen, so werden sie auch an den Preßbrotformen eine kleine Menge Fett zurücklassen können, insbesondere dort, wo die Preßbrotformen ihre Glätte verloren haben bezw. rauh geworden sind. Ferner ist in Betracht zu ziehen, daß das ätherische Öl der Anisfrüchte sauerstoffhaltig ist, durch Oxydation bald sauer wird und dann wie jede andere Säure die Bildung von Rost begünstigt. Ferner muß erwähnt werden, daß auch die fetten Öle der Anisfrüchte zum Teile schon bei der Backtemperatur unter Bildung von unangenehm riechenden Produkten, wie Akrolein, zerfallen, wodurch einerseits die Absicht, durch Zusatz von Anisfrüchten den Geschmack zu verbessern, umsomehr vereitelt wird, als ja das wesentliche Geschmacksverbesserungsmittel, das ätherische Öl, bei dieser Temperatur zum Teil wenigstens verloren geht.

Andererseits wird dadurch aber auch erklärlich, daß diese Zerfallsprodukte dem Zwieback besonders bei längerem Aufbewahren einen unangenehm ranzigen Geruch und Geschmack zu verleihen imstande sind. Ferner aber wird durch Aufbewahren des Zwiebacks in Kisten mit Einsätzen ein dumpfer Geruch erzeugt, der durch zeitweises Umkisten und Auslüften nicht genügend beseitigt werden kann.

Was nun die verschiedenen Flecken anlangt, so sind die auf Zwiebackbrösel zurückzuführenden ohne jede Bedeutung, den größeren aber, welche von den Rostflecken der schadhaften Preßbrotformen stammen und deren Auftreten durch die Verwendung von Anisfrüchten begünstigt wird, kommt eine praktische Wichtigkeit zu. Wenn auch von einer gesundheitsschädigenden Wirkung dieser Flecken nicht die Rede sein kann, so verleihen sie doch dem Zwieback ein unappetitliches Aussehen, gestatten nicht

eine weitere Aufbewahrung, verursachen die Ausscheidung von solchem, der nicht zu verwerten ist, und machen den sofortigen Verbrauch des anderen nötig.

Wenn wir nun aus dem Vorstehenden die praktischen Schlußfolgerungen ziehen, so tun diese Fälle die Notwendigkeit dar, daß bei Backwerk wie Zwieback, welches für eine längere Aufbewahrung bestimmt ist, sowohl in Bezug auf Auswahl der Rohmaterialien und Zutaten, Verwendung von Preßbrotformen, ferner bei allen Behandlungen eine um so größere Sorgfalt nötig ist, eine je längere Aufbewahrung des Zwiebacks in Aussicht genommen ist.

Zusatz von Anisfrüchten ist überflüssig und kann sogar bei nicht ganz tadellosen Preßbrotformen nach längerer Aufbewahrung zum Auftreten der oben beschriebenen Flecken führen bezw. deren Bildung begünstigen.

Verpacken von Zwieback in Kisten mit Einsätzen aus Blech oder Karton ist nicht zweckmäßig. Eine Aufbewahrungsweise, die eine bessere Durchlüftung gestattet, wie etwa in Säcken, scheint eher angebracht.

Der Nachweis von gefärbtem Kümmel ist ebenso, wie es Juckenack und Sendtner [1]) für gefärbten Fenchel vorgeschlagen haben, mit der Lupe sowohl qualitativ als quantitativ durch Auslesen der gefärbten Körner leicht möglich.

---

[1]) Diese Zeitschrift 1899, 2, 75.

Referate.

Allgemeine analytische Methoden und Apparate.

F. W. Clarke, W. Ostwald, T. E. Thorpe und **G. Urbain:** 1. Bericht des internationalen Atomgewichts-Ausschusses für 1908. (Ber. Deutsch. Chem.-Ges. 1908, **41**, 1—4.) — Aus den neueren Untersuchungen ergibt sich die Notwendigkeit einer gründlichen Umrechnung der ganzen Atomgewichtstafel. Die bisherigen Werte für K und Na sind zu hoch, die für Cl und S zu niedrig, und von diesen Konstanten leiten sich viele andere ab. Da in kurzer Zeit der Abschluß mehrerer Arbeiten über das Atomgewicht des Silbers, von welchem die anderen abhängig sind, zu erwarten ist, so schiebt die Kommission die Neuberechnung der Tabelle bis zu diesem Zeitpunkte hinaus. *A. Scholl.*

M. Dennstedt: Neue Erfahrungen bei der vereinfachten Elementaranalyse. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1908, **41**, 600—604.) — Um die Methode bei jeder Substanz von beliebiger Flüchtigkeit und Zersetzlichkeit ohne besondere Anpassung anwenden zu können, verfährt man folgendermaßen: Man regelt den Sauerstoffstrom nach Einführung der Substanz so, daß der innere Gasstrom 2—3 Bläschen im kleinen Zähler beträgt, rückt die Verbrennungsflamme unter der Kontaktmasse allmählich so weit zurück, daß der hintere Teil des Platins an der Mündung des Einsatzrohres zum Glühen kommt, und stellt das Dach so auf, daß es nach hinten höchstens 1 cm über den Rand des Einsatzrohres ragt. Dann stellt man die hoch brennende Vergasungsflamme zunächst möglichst weit nach hinten, geht mit ihr, wenn die Kontaktsubstanz in heller Glut ist, alle 3—4 Minuten etwa 1 cm vor, bis die Zersetzung der Substanz beginnt, und läßt sie, nachdem die eigentliche Verbrennung

unter Aufglühen der Kontaktmasse angefangen hat, etwa 1/4 Stunde unverändert stehen. Ist die Verbrennung nicht wesentlich fortgeschritten, so rückt man die Verbrennungsflamme mit dem Dach 1—2 mm nach hinten, wartet einige Zeit und wiederholt das Verfahren, bis die Verbrennung von vorn nach hinten beginnt. Läßt die Zersetzung nach, so geht man sehr allmählich millimeterweise noch weiter mit Verbrennungsflamme und Dach zurück, jedoch mit der Flamme nur soweit, daß das Platin an der Mündung des Einsatzrohres noch in hellem Glühen bleibt, während die Dächer das ganze Schiffchen überdecken dürfen. Wird die Verbrennung zu lebhaft, so muß man mit beiden Flammen wieder zurückgehen und darf sie dann dem Schiffchen erst ganz allmählich wieder nähern. Wenn der Inhalt des Schiffchens entweder ganz verschwunden oder verkohlt ist, so wird unter weiterer Verstärkung des inneren Sauerstoffstromes von hinten nach vorn durchgeglüht. Das Chlorcalcium des Handels ist oft recht feucht und wird dann in einem weiten Reagensrohr über freier Flamme vorsichtig erhitzt, bis sich am kälteren Teil des Rohres keine Wassertropfen mehr niederschlagen. Umgekehrt muß der Natronkalk hinreichend feucht sein bezw. gemacht werden. Wenn bei schwer verbrennlichen Stoffen die Kontaktsubstanz sehr hoch erhitzt werden muß, so kann das Einsatzrohr an der Mündung am Verbrennungsrohr anschmelzen. Um das zu vermeiden, wird ein Stückchen Platinblech unter die Mündung des Einsatzrohres geschoben oder ein Kontaktstern mit angeschweißtem Platinschwanz verwendet oder auch das Einsatzrohr mit einigen Windungen von mäßig starkem Platindraht umwickelt. Bei der Verbrennung schwefelhaltiger Substanzen kann ein Teil der Schwefelsäure vom Schiffchen in Form von schwefelsaurer Tonerde zurückgehalten werden, man muß also bei der Schwefelbestimmung auch das Schiffchen mit wenig heißem Wasser ausziehen. Neue Schiffchen müssen, wenn sie zur Schwefelbestimmung verwendet werden sollen, mit Salzsäure von dem stets vorhandenen Gips befreit werden. Gut bewährt haben sich Verbrennungs-Einsatzrohre aus Quarz. Bei ihnen ist die durch Adsorption zurückgehaltene Schwefelsäuremenge sehr gering. *A. Scholl*

W. A. Richardson: Die Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs einschließlich der Nitrate bei Gegenwart von Chloriden. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1908, **30**, 421—422.) — Asboth, Jodlbauer und Scovell haben die Kjeldahl'sche Stickstoffbestimmungsmethode so abgeändert, daß zugleich mit dem organischen der Salpeter-Stickstoff bestimmt werden kann. Bei Gegenwart von Kochsalz sind jedoch diese Abänderungen ebensowenig anwendbar wie das amtliche amerikanische Verfahren, weil die Schwefelsäure auf die Chloride und Nitrate unter Bildung von Salzsäure und Salpetersäure einwirkt und, bevor letztere zu Ammoniak reduziert ist, folgende Reaktion vor sich geht: $HNO_3 + 3 HCl = 2 H_2O + Cl_2 + NOCl$. Nun enthalten die Fleischpökellaugen gewöhnlich Kochsalz, Salpeter und Zucker und nach längerer Einwirkung außerdem Fleischbasen und verschiedene Eiweißstoffe. Pökelfleisch enthält ebenfalls diese Verbindungen. Das Kjeldahl'sche Verfahren ist daher bei solchem Fleisch und solchen Pökellaugen nicht anwendbar. Der Verf. schlägt daher vor, in einem Teil der Probe zunächst den Salpeterstickstoff nach Schloessing-Wagner zu bestimmen, dann in einem anderen Teil den Stickstoff mit Ausschluß der Nitrate in der Weise zu bestimmen, daß man die Substanz im Kjeldahl-Kolben mit 10 ccm gesättigter Eisenchlorürlösung und verdünnter Schwefelsäure solange kocht, bis die Nitrate zerstört sind; hierauf wird der übrigbleibende Stickstoff nach Kjeldahl oder Kjeldahl-Gunning bestimmt. Die Summe beider Bestimmungen ergibt den Gesamt-Stickstoff. Die mitgeteilten Beispiele zeigen gute Übereinstimmung des zugesetzten mit dem gefundenen Stickstoff. *C. A. Neufeld.*

F. St. Sinnat: Bestimmung der Nitrate. (Proc. Chem. Soc. 1906, **22**, 255—256; Chem. Zentralbl. 1907, I, 303.) — Das von Knecht und Hibbert

(Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1903, **36**, 1543) angegebene Verfahren zur Titration der Pikrinsäure mittels Titantrichloridlösung (Nitrokörper werden in heißer saurer Lösung glatt und quantitativ zu primären Aminen reduziert) kann für die Bestimmung der Nitrate verwendet werden, indem man das Nitrat vorher mit Hilfe von Phenolsulfosäure in Pikrinsäure umwandelt. 10 ccm der 0,1%-igen Kaliumnitratlösung werden zur Trockne verdampft und mit 5 ccm einer Lösung von Phenolsulfosäure ½ Stunde erhitzt; das Ganze wird dann in eine Flasche gespült, mit Salzsäure versetzt und mit Titantrichloridlösung titriert. *G. Sonntag.*

J. G. C. Vriens: Maßanalytische Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten. (Zeitschr. analyt. Chem. 1907, **46**, 414—420.) — Das Prinzip des Verfahrens besteht darin, daß Ferrosalze in schwefelsaurer Lösung beim Kochen mit Nitraten in Ferrisalze übergehen. Als Indikator dient Ferricyankalium; bei vollständiger Oxydation tritt Braunfärbung ein. Die Lösung des Nitrats — bei Chilisalpeter 10 ccm einer 0,5%-igen Lösung — bringt man in einen 200 ccm-Kolben, setzt 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure und aus einer Bürette eine abgemessene Menge einer Lösung von Mohr'schem Salz (25 g im Liter) hinzu. Man kocht zwei Minuten und setzt alsdann Ferricyankaliumlösung zu; tritt Blaufärbung ein, so ist das Mohr'sche Salz im Überschuß; man wiederholt den Versuch mit kleineren Mengen so oft, bis eben die Braunfärbung eintritt. Zum Einstellen der Mohr'schen Lösung dient eine Lösung von 5 g Natriumnitrat in 1 l Wasser. Die mitgeteilten Analysen stehen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen, die Verf. nach Ulsch und Schlösing erhielt. *J. Hasenbäumer.*

J. Minz: Über die Anwendung von Bleiessig bei der Invertzuckerbestimmung im Zucker und Sirup. (Westnik sacharnoi promyschl. 1907, 8, No. 10, 11 u. 13.) — Verf. untersuchte die Einwirkung des vorhergehenden Klärens mit Bleiessig auf die Lösungen, in welchen der Gehalt an Invertzucker nach der Methode von Herzfeld bestimmt werden sollte. Er kommt in Übereinstimmung mit Gill, Bodenbender, Herzfeld und Lippmann, im Gegensatz zu Pellet und Svoboda, zu dem Schlusse, daß Bleiessig in neutralen Lösungen Fruktose und Glykose nicht fällt. Die weiteren Schlüsse des Verf.'s sind folgende: Bleiessig übt auch keinen Einfluß auf die Reduktionsfähigkeit des Invertzuckers aus und das überschüssige Blei braucht bei der Invertzuckerbestimmung nach Herzfeld nicht entfernt zu werden. Der Bleiessig vermindert die Linksdrehung der Fruktose; nach der Entfernung des Bleies, z. B. durch Soda, gewinnt jedoch die Fruktose ihre anfängliche Drehung wieder. In einigen Zuckerarten, welche bedeutende Mengen reduzierender Substanzen enthalten, gibt die Invertzuckerbestimmung nach Herzfeld bei vorheriger Klärung mit Bleiessig niedrigere Zahlen, als ohne solche Klärung, was offenbar durch die Fällung der ihrer Natur nach nicht zum Invertzucker gehörigen, reduzierenden Substanzen durch den Bleiessig verursacht wird. *A. Rammul.*

L. Pellet: Über die Verwendung von Filtriertiegeln mit Platinfilter bei der Bestimmung der Glykose. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1907, **24**, 1392—1394.) — Verf. empfiehlt die Verwendung des Neubauer'schen Tiegels zur Filtration der Fehling'schen Lösung bei der Zuckerbestimmung; zur Vermeidung einer Reduktion des Kupferoxyds beim Glühen durch die Heizgase muß der Tiegel mit einem Schuh versehen werden und am besten in einer Muffel erhitzt werden. *G. Sonntag.*

A. M. Ossendowski: Glycerin als Lösungsmittel. (Journ. russk. phys.-chim. obschtsch. 1906, **38**, 1071—1072.) — Das vom Verf. aus reinem Bohnenöle durch Verseifen und Destillation mit überhitztem Wasserdampfe und nochmalige Destillation erhaltene Glycerin hatte folgende Eigenschaften: Spez. Gew. bei 0° 1,3580,

bei 15° 1,2561; Schmelzpunkt der Krystalle 17°, Siedepunkt des Glycerins 284°. Die in diesem Glycerin zu lösenden Substanzen wurden vorher durch wiederholtes Umskrystallisieren oder Destillieren gereinigt, bis ihre physikalischen Eigenschaften den in den Tabellen von Landolt und Börnstein für reine Präparate angegebenen Größen entsprachen. Es lösten sich bei 15—15,6° in 100 g Glycerin:

	g		g		g
Ammoniumcarbonat	20,00	Kaliumchlorid	3,72	Tannin	48,83
Ammoniumchlorid	20,06	Kaliumchlorat	3,54	Quecksilberchlorid	8,00
Bariumchlorid	9,73	$KAuCy_2$	0,18	Zinkchlorid	49,87
Borax	60,00	$KAuCy_4 . 5aq$	0,21	Zinkjodid	39,78
Borsäure	11,00	Natriumcarbonat	98,30	Zinksulfat	35,18
Benzoesäure	10,21	Natriumarseniat	50,00	Schwefel	0,14
Jod	2,00	Natriumbicarbonat	8,06	Phosphor	0,25
Kaliumarseniat	50,13	Calciumsulfid	5,17	Oxalsäure	15,10
Kaliumjodid	39,72	Kupferacetat	10,00	Chinin	0,47
Kaliumcyanid	31,84	Kupfersulfat	30,30		

A. Rammul.

W. L. Dubois: Kolben zur Fettbestimmung. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1908, **30**, 797—798.) — Der Kolben selbst ist ein Erlenmeyer-Kolben, dessen Hals keinen umgebogenen Rand besitzt. Die Neuerung besteht darin, daß bei dem Knorr'schen Extraktionsapparate die direkte Verbindung durch Pfropfen vermieden ist und statt dessen ein Quecksilberverschluß angebracht ist. Die Art dieses Verschlusses ist aus der dem Original beigegebenen Abbildung ersichtlich. *C. A. Neufeld.*

G. Bertrand: Die Bestimmung der reduzierenden Zucker. (Bull. Soc. Chim. Paris 1906, **35**, 1285—1299.) — Vergl. Z. 1908, **15**, 293. *G. Sonntag.*

Gärungserscheinungen.

A. Wohl: Die neueren Ansichten über den chemischen Verlauf der Gärung. (Biochem. Zeitschrift 1907, **5**, 45—64.) — Die vorliegende Abhandlung stellt die Wiedergabe eines Vortrages dar, den Verf. über obigen Gegenstand auf der Hauptversammlung des Deutschen Chemikervereins in Danzig gehalten hat. Er legt in dieser Mitteilung die neueren Ansichten über den chemischen Verlauf der Gärung eingehend dar und beleuchtet dabei hauptsächlich die Rolle, die das Wasser als Bestandteil organischer Verbindungen dabei spielt; er weist auf die Folgen hin, die der Ein- und Austritt dieses Bestandteiles mit sich führt und bespricht die Umstände, durch welche Vorgänge solcher Art hervorgerufen werden. *Max Müller.*

W. Löb: Über die chemische Theorie der alkoholischen Gärung. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 540.) — Die Theorie des Zuckerzerfalls unter Zwischenbildung von Glycerinaldehyd, Glykol- und Formaldehyd ist nicht aufrecht zu erhalten, da es nicht gelang, diese Aldehyde als Zwischenprodukte zu fassen. Verf. nimmt nunmehr an, daß die Endprodukte der Gärung nicht einem Zerfall, sondern einer Synthese ihre Entstehung verdanken. Das Zuckermolekül wird vollständig entpolymerisiert und in eine Kohlenoxyd-Wasserstoffverbindung zurückgeführt, wie sie etwa der Formaldehyd in alkalischer Flüssigkeit im Augenblicke seiner Polymerisation zu Zucker besitzt, d. h. in ungemein reaktionsfähige Reste gespalten, die je nach dem Energiebedürfnis des Organismus synthetisch miteinander in verschiedenen Richtungen reagieren können. *G. Sonntag.*

E. Buchner und **R. Hoffmann:** Einige Versuche mit Hefepreßsaft. (Biochem. Zeitschrift 1907, **4**, 215—234.) — Verff. beschreiben Versuche, die einerseits zur Abscheidung der Endotryptase aus dem Preßsafte, andererseits zur Trennung

der Maltase von der Zymase vorgenommen wurden, jedoch weder in dem einen noch in dem anderen Falle zum Ziele führten. Ferner wurden Versuche über den Einfluß von Ozon auf die Gärwirkung des Hefepreßsaftes angestellt. Diese Versuche ergaben, daß mit Ozon behandelter Preßsaft viel von seiner Gärkraft verliert und zwar ist es dabei gleichgültig, ob man nach dem Einleiten von Ozon Glykose oder Saccharose zusetzt. Es scheint sich also direkt um ein Unwirksamwerden der Zymase zu handeln. Der Grad der Schädigung steigt mit der Menge des zugeführten Ozons. Beim Einleiten dieses Gases in den Preßsaft tritt Schäumen, Trübung und allmähliches Ausscheiden von flockigem Gerinnsel ein, das sich bei längerer Dauer der Ozonzuführung vermehrt. Es ist möglich, daß das Auftreten dieses Niederschlages mit der Zerstörung der Zymase im Zusammenhang steht. Eine gleich behandelte Hühnereiweißlösung zeigte nur eine schwache Trübung. Daran schlossen sich noch Versuche über die Einwirkung von Phenol auf die Gärkraft des Preßsaftes, deren Ergebnisse als weitere Bestätigung der enzymartigen Natur aufgefaßt werden können. *Max Müller.*

A. Harden und **W. J. Young:** Einfluß von Natriumarsenat auf die Gärung der Glykose mit Hefesaft. (Proc. Chem. Soc. 1906, **22**, 283—284.) — In einer früheren Arbeit ist bereits von den Verff. gezeigt worden, daß beim Zusatz eines löslichen Phosphats zu Glykose enthaltendem Hefesaft die Geschwindigkeit der Gärung bedeutend gesteigert wird und diese unter allmählicher Abnahme der Geschwindigkeit fortschreitet, bis eine dem zugesetzten Phosphat proportionale Extramenge an Kohlensäure entwickelt ist. Hiernach nähert sich die Geschwindigkeit der Gärung derjenigen des ursprünglichen, nicht mit einem Phosphat versetzten Hefesaftes. Das zugesetzte Phosphat wird dabei gleichzeitig derart verändert, daß es sich durch Magnesiamischung nicht mehr fällen läßt. (Proc. Roy. Soc. London 1906, [B], **77**, 405.) — Die Verff. haben nun weiter gefunden, daß eine ähnliche Beschleunigung der Gärung erzielt wird, wenn man das Phosphat in dem glykosehaltigen Hefesaft durch eine äquivalente Menge Natriumarsenat ersetzt, jedoch mit dem Unterschied, daß die etwa auf das 8—12-fache gesteigerte Geschwindigkeit sich für längere Zeit unverändert hält, bis sich eine dem zugesetzten Arsenat mehrfach äquivalente Menge Kohlensäure entwickelt hat. Alsdann nimmt die Geschwindigkeit allmählich ab, indem die Gärung beträchtlich früher aufhört als bei einer Probe des gleichen, nicht mit Arsenat versetzten Hefesaftes. Die Geschwindigkeit und die Dauer der Gärung wechseln mit der Natur des Hefesaftes und der Menge des zugesetzten Arsenats, wobei mit jeder Hefesaftprobe ein gewisses Optimum bei Zusatz einer ganz bestimmten Menge des Arsenats erreicht wird. Das Arsenat bleibt, im Gegensatz zum Phosphat, nach der Entwickelung einer äquivalenten Menge Kohlensäure durch Magnesiamischung fällbar, und zwar auch noch nach dem Aufhören der Gärung. *A. Oelker.*

W. Henneberg: Zum Verhalten der Kulturheferassen in zusammengesetzten Nährlösungen. (Wochenschr. Brauerei 1907, **24**, 542 bis 546, 575—579, 581—586, 596—601, 609—613 u. 618—620.) — Zum Versuch wurden zwei obergärige und drei untergärige Bierhefen, ferner zwei Brennereihefen benutzt. Die Hefen befanden sich bei längerer Züchtung nur in Peptonlösungen und meist auch in Asparaginlösung, die neutralisiert wurden, in normalem Zustande. Die Verdickung der Zellhäute ist meist auf zu große Salzmengen zurückzuführen. Die Ausbildung von vielzelligen Sproßverbänden läßt sich bei den obergärigen Hefen durch bestimmte Ernährung, manchmal erst nach längerer Züchtung hervorrufen. Gleiche Ernährungsbedingungen verursachen vielfach gleiche Formen bei den verschiedenen Heferassen; so werden sich die Hefen z. B. in den Ammoniumlösungen auffallend ähnlich. — Die Flockenbildung bei untergärigen und obergärigen Hefen ist nur dem Grade nach verschieden. Durch bestimmte Ernährung können die Zellhäute schleimig werden, d. h. die Hefen flockiger. Für die starke Flockigkeit der

untergärigen Hefen ist die Reaktion der Lösungen nicht ausschlaggebend. Die obergärigen Hefen können bei jeder Reaktion der Nährlösung flocken. — Die obergärigen Hefen vermehren sich viel schneller als die untergärigen. Unter bestimmten Bedingungen kann in Flüssigkeiten mit gärfähigem Zucker eine Vermehrung der Hefe eintreten, ohne daß sie eine entsprechende Gärung zeigt. *H. Will.*

A. M. Ossendowski: Uber 2 Schimmelpilzarten, die in Japan und China kultiviert werden. (Journ. russk. phys.-chim. obschtsch. 1906, **38**, 1070 bis 1071.) — Der Schimmelpilz Aspergillus oryzae wird von alters her in Japan kultiviert und bei der Reisbranntweinbereitung statt des Malzes angewendet, da er ein der Diastase ähnliches Enzym ausscheidet, sodaß ein aromatischer, „Sáke" genannter Branntwein erhalten wird. Die Kulturen dieses Schimmelpilzes „Asago-sche" genannt, werden in kleinen Porzellangefäßen mit porösen Holzkorken verkauft; sie stellen eine trübe klebrige Flüssigkeit dar. Verf. zog aus den Schimmelpilzen nach Hoppe-Seyler das wasserlösliche und durch Ammoniumsulfat und absoluten Alkohol fällbare Ferment aus. Dieses löst sich gut in Glycerin, verliert aber nach einigen Stunden die hydrolysierende Wirkung. Das aus wässeriger Lösung gefällte Enzym stellt ein amorphes gelbes Pulver dar. Etwa bei 70° wird die fermentative Tätigkeit des Enzyms zerstört, ebenso bei der Vergiftung der Nährlösung durch Schwermetallsalze, durch arsenig- und arsensaure Salze und besonders durch Alkalien, schon durch 0,08 °/o derselben. Gegen organische Antiseptika (Phenol, Resorcin, Salicylsäure) ist das Enzym weniger empfindlich. Durch den Mitarbeiter des Verf.'s wurde festgestellt, daß auch Mais-, Weizen- und Kartoffelstärke am besten aber Reisstärke durch den Aspergillus oryzae sich verzuckern lassen. Das Verfahren ist einfach: Die Schimmelpilzkulturen werden in die feuchte, gequollene, auf 32—35° angewärmte Reiskörnermasse gegeben. — Der Schimmelpilz Mucor Rouxii wird von den Chinesen kultiviert und zur Verzuckerung von Reis benutzt, um aus letzterem höhere Branntweinsorten „Arak" zu bereiten. Die Kulturen des Mucor Rouxii werden in geflochtenen, innen mit Papier verklebten Körbchen in den Handel gebracht und stellen eine bräunliche Flüssigkeit dar. Die Eigenschaften und die Wirkung dieses Schimmelpilzes auf pflanzliche Stärke sind denen des Aspergillus oryzae gleich, nur hat das Enzym eine weiße Farbe und seine Wirkung auf Reis ist eine langsamere, als die des Aspergillus-Enzyms. *A. Rammul.*

E. Deleurance: Die Herstellung des Alkohols mittels Mukorineen. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1907, **24**, 1401—1405.) — Eine Empfehlung zur möglichst strengen Anwendung des aseptischen Verfahrens bei der Anstellung und Vergärung der Maischen unter Benutzung reiner Hefen. *G. Sonntag.*

P. Lindner: Endomyces fibuliger n. sp., ein neuer Gärungspilz und Erzeuger der sogen. Kreidekrankheit des Brotes. (Wochenschr. Brauerei 1907, **24**, 469—474.) — Der Pilz gehört zur Familie der Ascomyceten; er ist gleichzeitig Gärungserreger, Sproßpilz und echter Hyphomycet; durch seine Sporenbildung zeigt er Beziehungen zu den Hefen der Gattung Willia. In etwa 3 Wochen alten Kulturen in gehopfter und ungehopfter Würze entstehen dicke Decken von dem Aussehen durchtränkter Watte und lockere Bodensätze. Am meisten kommt die Konidienform des Pilzes auf festem Nährboden, wie Würzeagar, zur Ausbildung. Hier erscheint die Oberfläche wie von einem zarten, reinweißen, feinwolligen Gespinst bedeckt. Für die meisten Konidien ist die traubenkernartige Gestalt charakteristisch. Bei Luftzutritt wächst die Konidie fädig aus. Wo die Seitensprossen zu längeren Fäden auswachsen, beobachtet man manchmal eine oidiumartige Aufteilung. Mit dem Einsetzen von Gärung ändert das junge Mycel sein Verhalten. Die fädigen Endstücke nehmen sproßmycelartige Formen an oder zeigen Degenerationserscheinungen; die Größe der Asci schwankt zwischen 17 und 7,2 μ, die der hutförmigen Sporen (ohne Krempe)

zwischen 7,2 und 4 μ im Durchmesser. Die Breite der Krempe variiert sehr; manche Sporen zeigen fast gar keine Krempe; die Ascospore beginnt sogleich zu sprossen. Auf dem Gipsblock wurde die größte Anzahl Sporen bei 20° C gebildet, bei 25° C weniger, bei 30° C nur noch vereinzelte. Bei 10° C wurden keine Sporen gefunden. Noch reichlicher als auf den Gipsblöcken war die Sporenbildung in Zentrifugierröhrchen eingetreten. Bei der Kleingärmethde zeigte nur Rohrzucker eine starke Gärung, Glykose, l-Mannose und Fruktose vergoren mäßig stark, Raffinose, Milchzucker schwach, ebenso Rhamnose, ein Gemisch von l-Sorbose und d-Galaktose, α-Methylglykosid. Keine Spur von Gärung zeigte sich bei Maltose, Dextrin, Arabinose, Xylose, Trehalose, Melibiose, Mannit. Zweifelhafte Spuren von Gärung zeigten Glykoheptose, „unechte Tagatose" und Jnulin. Verf. erörtert zum Schluß noch die Beziehungen des Pilzes zu den Hefen der Gattung Willia, welche ebenfalls hutförmige Sporen bilden. Durch das Gärvermögen steht die vorliegende Art den Willia-Hefen nahe, mit Ausnahme der Willia belgica des Verf.'s. Ganz abweichend von Willia-Arten ist die Art und Weise, wie der Pilz in den gärungsfähigen Flüssigkeiten wächst. Hier kommt er den Mucor-Arten sehr nahe. Für die Mehrzahl der Willia-Arten ist ein deutlicher Fruchtäthergeruch charakteristisch. Die Gärung von Endomyces fibuliger gibt nur ein ganz schwaches Aroma nach frischen Äpfeln oder nach gereinigtem Acetaldehyd. Eine von Mycelfäden freie Hefegeneration, wie sie bei Willia-Arten in Gärflüssigkeiten ohne weiteres zu erhalten ist, konnte bei dem vorliegenden Pilz nicht erhalten werden.

H. Will.

Donselt: Welche Vorzüge bietet die Verwendung von anorganischen Nährmitteln in der Essigfabrikation vor der Verwendung von organischen? (Deutsche Essigind. 1907, **11**, 246—247.) — Verwendet man Nährsalze, so ist mit ihnen gleichzeitig Sirup oder Zucker oder Malzauszug der Maische zuzusetzen. Diese bringen jedoch meist eine Verschleimung der Bildner sowie das Auftreten von Älchen hervor. Durch die Verwendung von anorganischen Nährsalzen können jene Krankheitserscheinungen wesentlich herabgemindert werden. *H. Will.*

W. Henneberg: Bakteriologische Untersuchungen über Weinessiggärung. (Deutsch. Essigind. 1907, **11**, 261—263 u. 269—271.) — Die Beschaffenheit der Hautbildungen auf der Oberfläche der säuernden Essigmaischen in den Weinessigfabriken ist sehr verschieden. Im Zusammenhang damit steht auch die Beschaffenheit des Essigs, die Zeit der Versäuerung und die Größe der Verluste. Die Ursache ist die Gegenwart verschiedener Pilze, wie Verf. des nähern ausführt. Infolgedessen ist die Weinessiggärung ganz vom Zufall abhängig. Zur Bekämpfung dieser Übelstände ist die Anwendung von geeigneten Reinzuchtbakterien notwendig. Vom praktischen Standpunkt aus können „Kultur-Weinessigbakterien" und „wilde Weinessigbakterien" unterschieden werden. Ob die Bakterien zur ersten oder zur zweiten Gruppe gehören, entscheidet die Art der Haut. Es können 5 Typen unterschieden werden: Die Lederhaut (B. xylinum), die Seidenpapierhaut (B. orleanense und xylinoides), die Gaze- oder Schleierhaut. (B. acetigenum), die Bieressigbakterienhaut (Kultur-Bieressigbakterien), die Staubhaut (B. ascendens und B. vini acetati). Die günstigsten Arten für die Essigfabrikation sind z. B. B. orleanense und B. xylinoides. Eine Infektion der Weinessigmaische durch Älchen, Kahmhefen usw. wird durch Erhitzen des zuzusetzenden Essigs erreicht ebenso wie die Vernichtung von unerwünschten Essigbakterienarten von Wein. Sämtliche Essigbakterienkulturen, die nicht fortdauernd und nicht rechtzeitig in unverdünnten Weinessigmaischen fortgepflanzt werden, müssen vor jedem Gebrauch an den höheren Essigsäure- und Alkoholgehalt der Weinessigmaische von neuem gewöhnt werden. Die Anwendung der Reinzuchtbakterien in der Weinessiggärung ist meist mit keinerlei Schwierigkeit verbunden. Verf. teilt seine Erfahrungen mit und gibt eine genaue Arbeitsweise an. Einer der größten Vorteile

bei Aussaat geeigneter Reinkulturbakterien ist die Schnelligkeit der Hautentwickelung. Es kann ohne Filtration ein blanker Essig gewonnen werden. Das Aroma ist meist hervorragend schön. *H. Will.*

F. Rothenbach: und W. Donselt: Über das Vorkommen von Bacterium xylinum in Schnellessigbildnern. (Deutsche Essigind. 1907, 11, 349 bis 350). — Die wiederholt vorgenommenen Untersuchungen der Bildner der Versuchsessigfabrik zeigten, daß sich in diesen trotz Vermeidung organischer Nährstoffe (abgesehen von unvergorenem Sirup) Bacterium xylinum angesiedelt hatte. Trotzdem die Bildner im vergangenen Jahre mit strömendem Wasserdampf sterilisiert und mit Reinzuchtessigbakterien beimpft wurden, hatte sich in diesem Jahre keine wesentliche Verminderung im Auftreten von Bakterium xylinum in den Bildnern gezeigt. Das Bacterium kann den Bildnern keine erheblichen Schädigungen zufügen, falls der Säuregehalt in den Apparaten ein höherer ist. *H. Will.*

Wein.

E. Kayser und **A. Demolon**: Beitrag zum Studium der flüchtigen Produkte der alkoholischen Gärung. (Ann. de la Brasserie et de la Distill. 1907, 313; Wochenschr. Brauerei 1907, **28**, 503—504.) — Auf Grund ihrer Untersuchungen über Ursprung und Bildungsbedingungen der flüchtigen Gärungsprodukte und den Einfluß des Alters auf ihre Entwickelung kommen Verff. zu folgenden Schlüssen: Das Verweilen der Weine auf der Hefe bei Gegenwart von Sauerstoff und unter Ausschluß von Infektionen begünstigt die Bildung einer großen Menge Aldehyd, was auf die Wirkung der aeroben Hefe zurückzuführen ist; dagegen sind diese Bedingungen der Ätherbildung ungünstig. Diese Oxydation verursacht nur eine geringe Bildung von Säuren, die vielmehr erst beim Altern der Weine auf dem Faß zu entstehen scheinen. Gemäßigtes Licht begünstigt die alkoholische Gärung und dementsprechend die Bildung höherer Alkohole. Die in sterile Traubenmoste eingeimpften Reinhefen bilden stets höhere Alkohole; es ist daher vergebliche Mühe, deren Bildung durch Benutzung ausgewählter Hefen hintanzuhalten. Diese hängt vielmehr mit der Ernährung der Hefe zusammen, wie dies neuerdings Ehrlich gezeigt hat; es spielt also die Zusammensetzung der Nährlösung die Hauptrolle. Die Moste der Charente scheinen dieser Bildung hauptsächlich günstig zu sein. Da, wo ein Vergleich möglich ist, ist die Menge der höheren Alkohole proportional der Hefenvermehrung, d. h. dem Gewichte der Hefenernte. *G. Sonntag.*

M. Cari-Mantrand: Praktisches Verfahren zur Extraktion des roten Weinfarbstoffes. Verwendung des Önocyanins zur Wiederherstellung der Farbe der chaptalisierten Weine. (Bull. Soc. Chim. Paris 1906, [3] **35**, 1017—1022.) — Verf. hat lösliches Önocyanin auf folgende Weise aus Rotwein gewonnen. Ein Liter Wein wird mit Bleiessig vollständig ausgefällt, der Niederschlag mit kaltem Wasser durch Dekantieren ausgewaschen, bis eine Probe des Waschwassers nicht mehr durch Schwefelsäure gefällt wird. Dann läßt man 24 Stunden lang abtropfen. Von der durch Umrühren gleichmäßig gemachten Masse (mit etwa 80 % Wasser) werden 5 g zur Bestimmung des Bleies durch Veraschen entnommen und dem Rest die berechnete Menge verdünnter Schwefelsäure tropfenweise zugefügt und die Zersetzung durch Erwärmen beendet. Das ausgeschiedene Bleisulfat wird gesammelt und mit kochendem Wasser dreimal ausgewaschen, das Filtrat auf 250 ccm gebracht. In 10—20 ccm davon kann die Menge des Farbstoffes als Trockensubstanz wie bei der Extraktbestimmung des Weines ermittelt werden. Das Filtrat scheidet den in Wasser unlöslichen Teil des Farbstoffes im Laufe einiger Stunden aus, der gesammelt und ohne Auswaschen kalt in 20 ccm

85%-igem Alkohol gelöst wird. Die Lösung wird mit 5 g Glycerin bis zur Dicke eines Fluidextraktes auf dem Wasserbade eingedampft und diesem Extrakt die unter Zusatz von Glycerin ebenfalls eingedampfte Lösung des löslichen Teils des Farbstoffes zugefügt, sodaß man die Gesamtmenge des Weinfarbstoffes erhält. Diese Lösung des Önocyanins besitzt eine prächtig granatrote Farbe, ist haltbar und in jedem Verhältnis ohne Alkoholzusatz in Zucker- und Fruchtsäften, Traubenmost, Süd- und Süßweinen löslich. *G. Sonntag.*

A. Trillat: Über die Bitterkrankheit der Weine. (Compt. rend. 1906, 143, 1244—1247.) — Die Untersuchungen des Verf.'s haben ergeben, daß bei der Bitterkrankheit der Weine zunächst beträchtliche Mengen von Aldehyden und Ammoniak entstehen; in einer zweiten Phase der Krankheit wird Aldehydammoniak oxydiert und in ein sehr bitteres Aldehydharz umgewandelt. *G. Sonntag.*

H. Müller: Über den Einfluß der schwefligen Säure auf Entwickelung und Haltbarkeit der Obstweine. (Landw. Jahrb. d. Schweiz 1905, 19; Chem.-Ztg. 1906, **30**, Rep. 76—77.) — Durch das Einbrennen von unvergorenem Birnensaft konnte Verf. eine reinere Gärung und ein haltbareres Getränk erzielen, insbesondere ließ sich die schädliche Vermehrung der Apiculatus-Hefen und der den Milchsäurestich verursachenden Stäbchenbakterien verhindern. Die eingebrannten Obstweine enthalten gegenüber den nicht eingebrannten nach der Gärung neben einem größeren Zuckerrest gleichzeitig mehr Alkohol. Der Gehalt der eingebrannten Weine an flüchtiger und nicht flüchtiger Säure richtet sich nach der Natur der Gärungserreger. Bei Gegenwart von Hefe allein wird die Menge der flüchtigen Säure vermindert, diejenige der nichtflüchtigen Säure erhöht. Die Menge der gesamten schwefligen Säure nimmt in den eingebrannten Weinen weder durch Entweichen mit der bei der Gärung gebildeten Kohlensäure, noch durch Oxydation zu Schwefelsäure in erheblichem Maße ab, dagegen verschwindet die freie schweflige Säure rasch infolge der Überführung in aldehydschweflige Säure. Der Gehalt an Milchsäure ist in nicht eingebranntem Saft etwa dreimal so hoch als in eingebranntem. Das Einbrennen der Säfte ist nur dann von Vorteil, wenn es sich um Moste handelt, bei deren Gärung starkes Bakterienwachstum und damit schnelles Verderben zu befürchten ist. *A. Scholl.*

H. Müller: Vergärung von Mosten aus ungenügend reifem Obst. (Landw. Jahrb. d. Schweiz, 1905, 25; Chem.-Ztg. 1906, **30**, Rep. 77.) — Der langsame und oft unvollständige Verlauf der Gärung bei Mosten aus unreifen Birnen ist nicht allein auf den hohen Gehalt an Gerbstoff und Säure, sondern zum größeren Teil auf den Mangel an geeigneter Stickstoffnahrung für die Hefe zurückzuführen. Demgemäß wirkt bei solchen Mosten ein Zusatz von Chlorammonium oder phosphorsaurem Ammonium gärungsbefördernd. Moste aus reifen Früchten enthalten genügende Mengen Stickstoffnahrung für die Hefe, sie vergären daher auch bei hohem Gerbsäuregehalt gut und lassen sich durch Zusatz von Ammoniaksalzen nicht wesentlich gärfähiger machen. Da die die flüchtige Säure und Milchsäure erzeugenden Bakterien bei einem gewissen Gerbstoffgehalt des Mostes weniger gut gedeihen, so wirkt ein solcher auf die Reinheit der Gärung günstig, namentlich bei Anwendung von Reinhefe. Zur Bereitung haltbarer Birnenweine sind demgemäß solche Birnensorten zu empfehlen, welche im reifen Zustande noch einen ziemlich hohen Gerbstoffgehalt besitzen. Diese Früchte sind dann aber nicht im unreifen sondern im ausgereiften Zustande zu verarbeiten. *A. Scholl.*

Karl Windisch: Technisch reiner Zucker. (Weinbau und Weinhandel 1906, **24**, 258—259.) — Verf. wendet sich gegen die oft merkwürdigen Anschauungen, die in den Kreisen der praktischen Weinfachleute über den Begriff des nach § 2 des

Weingesetzes zulässigen „technisch reinen Rohr-, Rüben- oder Invertzucker und Stärkezucker" herrschen. Als technisch rein sind solche Erzeugnisse zu bezeichnen, wie sie die Technik in größeren Mengen mit allgemein üblichen Reinigungsmethoden herzustellen imstande ist und gewöhnlich liefert. Für die Weinbereitung kommt hauptsächlich Rübenzucker in Betracht und zwar als Raffinade und Verbrauchszucker. An technisch reine Rübenzuckersorten sind folgende Anforderungen zu stellen: 1. Sie sollen keinen Melassengeruch und -geschmack und keinen sonstigen fremden Geruch und Geschmack haben; 2. sie sollen rein weiß oder höchstens schwach gelblich sein; auch die Herstellung stärker gefärbter Weine mittels gelben Zuckers oder braunen Kandiszuckers sowie die Verwendung von Zuckercouleur sind unstatthaft; 3. sie sollen mindestens 99,5 % Saccharose und höchstens 0,1 % Mineralstoffe enthalten. Ein höherer Gehalt von organischem Nichtzucker oder an Mineralstoffen würde den Gehalt des Weines an Extrakt bezw. Asche erheblich vermehren können. An Rohrzucker sind bezüglich der Verwendbarkeit zur Weinbereitung etwa dieselben Anforderungen zu stellen wie an Rübenzucker. Auch Invert- und Stärkezucker, welche zur Weinbereitung weniger gebraucht werden, dürfen nur geringe Mengen von organischen Verunreinigungen und von Mineralstoffen enthalten. *A. Scholl.*

Ph. Malvezin: Über die Bestimmung der flüchtigen Säuren des Weines. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1907, **24**, 1689—1690.) — Verf. empfiehlt, 55 ccm Wein in einem Fraktionierkolben zu destillieren und 50 ccm Destillat aufzufangen, von denen 10 ccm mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge, mit Phenolphthalein als Indikator, titriert werden. Die Berechnung geschieht nach der Formel $\frac{a \,.\, 0{,}006 \,.\, 100 \,.\, 5}{4}$ $= x$, wobei a die Anzahl ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge ist; der Koeffizient $^4/_5$ stützt sich auf die von Duclaux angegebene Tatsache, daß nur $^4/_5$ der gesamten flüchtigen Säure bei der Destillation übergehen. *G. Sonntag.*

Hubert: Esterbestimmung im Wein. (Annal. Chim. analyt. 1907, **12**, 191—192.) — Verf. unterscheidet zwischen neutralen und sauren, flüchtigen und nichtflüchtigen Estern. Die einbasischen fetten Säuren, in erster Linie die Essigsäure, bilden nur flüchtige, neutrale Ester. Die nichtflüchtigen, zweibasischen Säuren bilden saure und neutrale Ester, je nachdem nur eine oder beide OH-Gruppen der Carboxyle durch den Alkoholrest ersetzt werden. Den Gesamtestergehalt bestimmt Verf. wie folgt: 50 ccm Wein werden mit 100 ccm $^1/_{10}$ N.-Natronlauge in einen Kolben von etwa 500 ccm Inhalt gebracht. Nach dem Umschütteln wird das Gefäß verschlossen und bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit gibt man 100 ccm $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure zu und schüttelt um. Man füllt dann zwei große, etwa 750 ccm fassende Bechergläser zu $^3/_4$ mit destilliertem Wasser und gibt in das erste 10 ccm Wein, in das zweite 50 ccm des verseiften Weines (entsprechend 10 ccm des ursprünglichen Weines) und titriert mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge unter Verwendung von Phenolpthalein als Indikator. Die Differenz der beiden Titrierungen mit 0,878 multipliziert, ergibt den Gesamtestergehalt, ausgedrückt als g Essigester für 1 l Wein. Zur Bestimmung der flüchtigen Ester destilliert Verf. aus 0,5 l Wein auf sehr mäßigem Feuer innerhalb 1 Stunde 250 ccm in ein 250 ccm-Kölbchen ab. 50 ccm des gemischten Destillats werden in einem 300 ccm fassenden Kolben mit 30 ccm chemisch reinem absolutem Alkohol und 20 ccm $^1/_{10}$ N.-Natronlauge versetzt und eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Dann wird weiter nach Girard und Cuniasse's Vorschrift zur Bestimmung der Ester in ihrem praktischen Handbuch der Analyse von Alkoholen verfahren. *J. Tillmans.*

X. Rocques: Gerbsäurebestimmung im Wein. (Annal. Chim. analyt. 1907, **12**, 195.) — In der Zeitschrift für analytische Chemie hat Feldmann vor-

geschlagen, bei dem Verfahren von Neubauer-Loewenthal statt der Permanganatlösung Calciumhypochlorit zu verwenden. Verf. macht darauf aufmerksam, daß schon in der dritten Auflage von Fresenius' Lehrbuch der analytischen Chemie (1873) Loewenthal angibt, daß sein Verfahren auf der Oxydation des Tannins durch Permanganat oder Calciumhypochlorit beruhe. *J. Tillmans.*

P. Carles: Das Vergleichs-Kaliumbitartrat. (Journ. Pharm. Chim. 1907, [6], **25**, 326—332.) — Die Tartrate des Handels werden nach ihrem Gehalt an Weinsäure bewertet. Zu ihrer Bestimmung wird diese in Kaliumbitartrat übergeführt und dessen Menge durch Titration mit N.-Natronlauge bestimmt. Es ist von Wichtigkeit, daß das zum Einstellen der letzteren dienende Kaliumbitartrat möglichst rein sei. Um ein solches Kaliumbitartrat zu erhalten verfährt man folgendermaßen: Man sucht aus reiner sehr weißer Weinsäure die kleinen regelmäßigen Krystalle heraus und wägt 100 g davon ab, löst sie in etwa 1·1 kochenden Wassers, filtriert die Lösung, wenn nötig, und teilt sie in zwei gleiche Teile. Zu dem einen gibt man noch in der Wärme nach und nach unter Umrühren von einer kalt bereiteten und filtrierten Lösung von Kaliumcarbonat soviel hinzu, bis die Kohlensäureentwickelung plötzlich aufhört. Zu dieser Lösung setzt man in der gleichen Weise den zweiten Teil der Weinsäurelösung, läßt erkalten, dekantiert und wäscht 2 oder 3-mal mit warmem Wasser nach. Das so erhaltene Produkt ist nach dem Trocknen rein, aber aus unbekannter Ursache schwach hygroskopisch. Man löst es deshalb in kochendem Wasser und gießt die Lösung in Porzellanschalen. Am nächsten Tage entfernt man die Mutterlauge, zerdrückt die größten Krystalle, wäscht mit destilliertem Wasser und trocknet dann bis zur Gewichtskonstanz. *C. A. Neufeld.*

E. Jalade: Die Weine des Bezirkes von Mascara. (Journ. Pharm. Chim. 1907 [6], **25**, 237—243.)

Offizielle französische Methode zur Analyse dee Weines. (Schweizer. Wochenschr. Chem. Pharm. 1907, **45**, 782—788.)

Trink- und Gebrauchswasser.

O. Smreker: Hydrologische Untersuchungen von Grundwassergebieten mit spezieller Rücksichtnahme auf diesbezügliche Untersuchungen in der Umgebung von Mannheim. (Journ. Gasbel. u. Wasserversorg. 1907, **50**, 905—911.) — Der Verf. weist auf die Notwendigkeit hydrologischer Untersuchungen hin, um sich über die Verhältnisse des Grundwassergebietes zu unterrichten, wenn es sich um die Beschaffung von Grundwasser handelt. Man begnügt sich heute nicht mehr mit dem Nachweis der augenblicklichen einwandfreien Beschaffenheit des für eine städtische Wasserversorgung in Aussicht genommenen Grundwassers; man verlangt darüber hinaus, daß diese einwandfreie Beschaffenheit des Grundwassers auch für die Zukunft erhalten bleibt. Hierbei müssen alle Faktoren in Betracht gezogen werden, die einmal eine schädliche Beeinflußung des Grundwassers bewirken können. Bei dem häufig vorhandenen Zusammenhang von Grund- und Oberflächenwasser werden durch die beabsichtigte Entnahme von Grundwasser mitunter auch Rechtsfragen aufgerollt, und in allen diesen Fragen wird man nur auf Grund von hydrologischen Untersuchungen feststellen können, welcher Art die gegenseitigen Beziehungen sind und welche Folgen eine Grundwasserentnahme haben kann. Auch bei der geplanten Erweiterung einer bestehenden Grundwasserfassungsanlage oder für die Feststellung des Einflusses einer von anderer Seite beabsichtigten Anlage u. a. m. sind hydrologische Untersuchungen in geringerem oder größerem Umfange erforderlich. Die hydrologische Untersuchung hat sich in jedem einzelnen Falle dem Zwecke anzupassen, der erstrebt wird. Der Verf. führt als Beispiel für den Gang einer solchen Arbeit die umfangreichen Vorarbeiten für die Wasserversorgung

der Stadt Mannheim an, bei denen besonders schwierige Verhältnisse obwalteten. Es handelte sich hier darum, in praktisch erreichbarer Entfernung von der Stadt einwandfreies Grundwasser in genügender Menge nachzuweisen, welches zugleich in seiner Härte dem Rheinwasser möglichst nahe kommt. Die Lösung dieser Aufgabe auf empirischem Wege in der Weise, daß man die Umgebung von Mannheim in einem erweiterten Umkreise einfach angebohrt und das erschlossene Wasser auf seine Eigenschaften untersucht hätte, kam nicht in Betracht, da man in der Anordnung dieser Bohrlöcher doch nur auf rein willkürliche Annahmen angewiesen war. Es blieb also nur der Weg, den Ursachen der beobachteten Härte eines in der Nähe von Mannheim erschlossenen Grundwassers — sie betrug nahezu 20 deutsche Grade — nachzuforschen und weiter festzustellen, ob diese Ursache nur lokaler Natur oder für die gesamte in Betracht kommende Umgebung geltend war. Bekanntlich hängt der Gehalt eines Grundwassers an gelösten Stoffen in der Hauptsache von der Beschaffenheit der durchflossenen Bodenschichten ab. Man kann daher ebensogut einerseits aus der bekannten Beschaffenheit der Bodenschichten auf die Beschaffenheit des Grundwassers, wie umgekehrt aus dieser auf die der von dem Wasser durchflossenen Bodenschichten schließen. Es galt also in erster Linie, die Beschaffenheit des Untergrundes der Umgebung von Mannheim systematisch zu erforschen. Wie hierbei vorgegangen wurde und welche Ergebnisse die Untersuchungen ergaben, führt der Verf. dann eingehend aus. Die Einzelheiten müssen im Original nachgesehen werden.

C. A. Neufeld.

J. C. Thresh: Die Entdeckung von Verunreinigungen im Grundwasser. (Journ. of Gaslight No. 2305, 164—166; Journ. Gasbeleucht. und Wasserversorg. 1907, **50**, 943—944.) — Nach Ansicht des Verf's. sind die Ausbrüche von Typhusepidemien in allen bisher bekannten Fällen die Folge des Eintritts infizierter Fäkalien in das Gebrauchswasser gewesen. Da der Verf. trotz langjähriger Erfahrung keinen einzigen Fall eines Ausbruchs von Typhus feststellen konnte, wenn die Verunreinigungen vor ihrem Eintritt in das Wasser eine mehrere Fuß dicke Bodenschicht zu durchdringen hatten, kommt er vornehmlich bei sporadisch auftretendem Typhus zu dem Schlusse, daß Wasser beim langsamen Durchdringen von einigen Fuß dichten Erdbodens nicht imstande sei, eine Verseuchung des Grundwassers durch Mikroben herbeizuführen. Wässer aus schwer durchlässigem Boden können daher als vollkommen gefahrlos angesehen werden, sofern die Entnahmestellen richtig angelegt sind und ihre Umgebung in angemessener Entfernung gegen Verunreinigung geschützt ist. Die Verunreinigung des Grundwassers wird meist erst beim Ausbruch einer Epidemie offenbar, wenn nicht eine regelmäßige bakteriologische Kontrolle des Wassers vorgenommen wird, die über die Art der Verunreinigung und ihren Ursprung gewisse Anhaltspunkte liefert. Zur Ermittelung des Ursprungs der Verunreinigung setzt man dem Wasser an der verdächtigen Stelle Chemikalien zu und prüft dann das Grundwasser. Am billigsten und unschädlichsten für diesen Zweck ist Kochsalz; vor seiner Anwendung muß jedoch der normale Chlorgehalt des Grundwassers bestimmt werden. Für 1000 l Wasser sind 14—15 g Kochsalz aufzuwenden. Bei sehr großen Wassermengen wird diese Salzmenge zu groß, man bedient sich dann eines anderen Erkennungsmittels. Als solches kommt Lithium in Frage, von dem 1 Teil in 1000000 Teilen Wasser spektroskopisch sicher nachweisbar ist und welches gewöhnlich im Trinkwasser nicht vorkommt. Da die Lithiumsalze jedoch ziemlich teuer sind, hat sich der Verf. mehrfach mit Erfolg des billigen und harmlosen Chlorammoniums bedient in Mengen von 0,7 g für 1 cbm Wasser. Es muß diesem jedoch direkt zugesetzt werden, weil fruchtbarer Boden infolge seines Gehaltes an salpetersäurebildenden Organismen einen Teil des Ammoniaks in Salpetersäure verwandelt. Manche sehr tiefen Quellwässer und verunreinigten Wässer enthalten überdies

an sich Ammoniak. Fluorescin ist infolge seiner Fluoreszenz noch bei 1 : 1000000, in günstigen Fällen noch bei 1 : 200000000 nachweisbar und wird beim Passieren von Bodenschichten nicht aufgenommen. Hinsichtlich der Billigkeit steht es obenan, nur kann es wegen seiner intensiven Farbe bei unvorsichtiger Anwendung zu großen Beschwerden seitens der Wasserverbraucher Anlaß geben, daher zieht man meist Salze vor; erst wenn man mit diesen kein sicheres Ergebnis erzielt, wendet man Fluorescein an. Bemerkenswert ist die lange Zeit, die oft bei der Anwendung des Fluoresceins bis zum Erscheinen der Färbung an der Entnahmestelle verstreicht. Sie betrug in einem Falle bei einem Wege von etwa 400 m 103 Stunden und bei einem Wege von etwa 830 m 9 Tage. Erscheint die Färbung nach kurzer Zeit in großer Menge, so ist die Gefahr der Verunreinigung sehr groß, bei längerer Dauer und geringem Auftreten werden die Schlüsse aber unsicher. Die Anwendung von leicht erkennbaren, harmlosen Bakterien kann der Verf. auf Grund seiner Versuche mit B. prodigiosus nicht befürworten. In einem Falle hatte er einen Kanal mit Ziegelbrocken und Sand ausgefüllt, in den Glasröhren eingelegt wurden. Es zeigte sich, daß sich in keinem der Rohre Bakterien befanden, während sie stets im Auslaß enthalten waren. Augenscheinlich wanderten sie bis in die Brockenschicht und durch diese zum Auslaß. Es können also Verunreinigungen den Boden bis zu einer Schicht von größerer Porosität durchsickern und in dieser auf große Entfernungen fortgeführt werden. In einem anderen Falle, in dem durch die Chlorammoniumprobe die Verbindung einer Kiesgrube mit einer Quelle nachgewiesen werden konnte, erwies sich die verbindende Bodenschicht als zu dicht, um Bakterien durchzulassen. Die Schwierigkeit in der Ausführung der Versuche mit Bakterien sind zu groß, und die Fälle, in denen sie wünschenswert sind, kommen nur selten vor. In jedem Falle wird wahrscheinlich die Untersuchung mit Fluorescein oder einem Salze in Verbindung mit einer Reihe üblicher bakteriologischer Prüfungen zuverlässigere und wertvollere Anhaltspunkte geben. *C. A. Neufeld.*

v. Drigalski: Über Wasserenteisenung in „geschlossenen Anlagen". (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 869—870.) — Bei Prüfung des Bock'schen Druckfilters fanden Schlegel und Merkel (**Z.** 1908, **16**, 187), daß sich diese Art der Enteisenung nur für ein Rohmaterial eigne, das nicht mehr als 0,6 mg Eisen enthält, und daß die bakteriologische Prüfung eine rasch eintretende bedenkliche oder mindestens unangenehme Anreicherung des Wassers an Bakterien in dem Druckfilter ergeben habe, der nur verhältnismäßig umständlich durch regelmäßig wiederholte Sterilisierung der Holzwolle in den Bock'schen Zylindern entgegen zu treten sei. Der Verf. kam zu einem günstigeren Ergebnisse. Seine Jahre hindurch fortgesetzten genauen Untersuchungen an der in Hannover ständig in Betrieb befindlichen geschlossenen Bock'schen Enteisenungsanlage haben ergeben, daß keine Vermehrung der Wasserkeime in den Holzwollekörpern stattfindet, auch wenn diese 14 Tage lang ununterbrochen in Betrieb waren, und daß auch die Wasserkeime bezüglich ihres Artverhältnisses keine wesentliche Änderung durch jene Anlage erfahren. Dieser Versuch im großen dürfte einem Einzelexperiment gegenüber volle Gültigkeit haben. *C. A. Neufeld.*

S. Orlow: Das Grundwasser von Moskau und seiner Kirchhöfe Ein Vergleich der kanalisierten und nicht kanalisierten Grundstücke. (Inaugural-Dissertation Moskau 1905, 8°, 217 Seiten.) — Verf. untersuchte chemisch 204 Grundwasserproben die aus Brunnen auf kanalisierten und nicht kanalisierten Grundstücken genommen worden waren, und 10 Proben, die aus Brunnen der in der Umgegend von Moskau liegenden Kirchhöfe entnommen waren. Die Tiefe der Brunnen schwankte zwischen 1,2 und 25 m. Das untersuchte Grundwasser erwies sich in sehr hohem Maße verunreinigt, in viel höherem Maße als das Grundwasser von Budapest und Hamburg, welches bisher als am stärksten ver-

unreinigt galt. Das Grundwasser aus Brunnen der kanalisierten zentralen Stadtteile erwies sich stärker verunreinigt als das der peripheren, nicht kanalisierten Stadtteile, was leicht verständlich ist, wenn man bedenkt, daß die ersteren viel älter sind als die letzteren. Das geschichtliche Leben Moskaus fing bereits im 12. Jahrhundert an, aber erst im Jahre 1898 begann die Anlage der Kanalisation im Zentrum von Moskau. Das Grundwasser der außerhalb der Stadt gelegenen Kirchhöfe Moskaus erwies sich im ganzen als weniger verunreinigt, als das der Stadt selbst. Die Ergebnisse der chemischen Untersuchung waren folgende (mg für 1 Liter):

Ort der Probeentnahme		Abdampfrückstand bei 100° C	Kalk (CaO)	Magnesia (MgO)	Chlor (Cl)	Schwefelsäure (SO_3)	Salpetersäure (N_2O_5)	Salpetrige Säure (N_2O_3)	Ammoniak (NH_3)	Oxydierbarkeit (auf Sauerstoff berechnet)	Gesamthärte (Deutsche Grade)
204 Proben Grundwasser der Stadt Moskau	Niedrigst .	227	79	5	46	Spuren	0	0	0	1,1	8,60
	Höchst . .	5438	976	449	1345	941	1490	76,0	300,0	67,0	160,46
	Mittel . .	2531	480	122	412	336	263	2,9	26,2	17,3	65,15
Grundwasser der Kirchhöfe Moskaus (10 Proben)	Mittel . .	872	215	47	112	98	115	0,2	0,2	3,1	28,31

A. Rammul.

R. Gans: Verbesserung von Trinkwasser und Gebrauchswasser für häusliche und gewerbliche Zwecke durch Aluminatsilikate oder künstliche Zeolithe. (Journ. Gasbeleucht. u. Wasserversorg. 1907, **50**, 1026 bis 1029.) — Der Verf. hat schon früher (**Z.** 1908 **16**, 189) auf die Fähigkeit der Aluminatsilikate hingewiesen, bei Berührung mit Salzlösungen, die in diesen Salzen gebundenen Basen aufzunehmen und dafür die in ihnen enthaltenen Basen in Gestalt von Alkalien und alkalischen Erden in Lösung gehen zu lassen. Diese Eigenschaft der Aluminatsilikate läßt sie ganz besonders dafür geeignet erscheinen, ein natürliches Fluß-, Quell- oder Grundwasser nach einer bestimmten Richtung hin zu verbessern. Die Aluminatsilikate erlangen für diesen Zweck um so höhere Bedeutung, als es dem Verf. jetzt gelungen ist, nachzuweisen, daß sie ihre Basen nicht nur gegen Alkalien und alkalische Erden auszutauschen vermögen, sondern auch gegen Eisen, Mangan, Blei, Silber, wie es scheint überhaupt gegen alle Metalle, und daß sie auch diese Metalle beim Waschen mit Lösungen von Alkalien und alkalischen Erden wieder austauschen und in Lösung gehen lassen. Der Verf. beschreibt eine Anzahl von Versuchen in dieser Richtung. Nach deren Ergebnis würde die Anwendung der Aluminatsilikatfiltration dann zu empfehlen sein, wenn es sich darum handelt: 1. ein Wasser von Eisen oder Mangan zu reinigen, indem man es durch ein Calciumaluminatsilikat filtriert; 2. einem harten Wasser seine volle Härte oder einen Teil davon zu nehmen, indem man es durch ein Filter von Natriumaluminatsilikat gibt, wodurch zu gleicher Zeit auch Eisen, Mangan und Ammoniak dem Wasser entzogen werden; 3. einem Wasser, dessen Härte hauptsächlich durch den Kalk des Calciumsulfates bedingt ist, seinen Gipsgehalt zu entziehen, indem man es nacheinander ein Strontium- und ein Calciumaluminatfilter passieren läßt. — In bezug auf die Enteisenung des Wassers hebt der Verf. noch besonders hervor, daß das Verfahren gegenüber dem jetzt gebräuchlichen den Vorzug hat, daß das Wasser, ohne mit der Luft und den in der Luft enthaltenen Bakterienkeimen in möglichst enge Berührung gebracht zu sein, direkt aus dem Brunnen unter Luftabschluß auf das Calciumaluminatsilikatfilter geschickt werden kann.

C. A. Neufeld.

H. Wichmann: Das Breyer'sche Ziegelmehlfilter „Gloriafilter". Patent Breyer-Jurnitschek. (Journ. Gasbeleucht. und Wasserversorg. 1907,

50, 792—793.) — Die Konstruktion dieses Filters ist sehr einfach: Eine rechteckige, ganz flache Kammer aus Siebblech ist mit einem porösen Filterstoff, wie er in der Zuckerfabrikation verwendet wird, überspannt. Zur Filtration dienen nur die beiden Flachseiten; in der Mitte der oberen und unteren Schmalseite entspringt ein kurzes Rohr. 4, 10 oder 20 solcher Elemente, deren jedes 1 qm Filterfläche hat, werden zu einer Batterie vereinigt, indem das obere und untere Rohr jedes Elementes an ein oberes und unteres Querrohr angeschlossen wird; von letzerem geht in der Mitte das Abflußrohr für das filrierte Wasser ab. Diese Filterbatterie steckt in einem Kasten aus Eisenblech, dem Filterkessel, der ganz nahe am Boden einen Hahn für den Eintritt des zu filtrierenden Wassers und einen Entleerungshahn trägt. Die Filtration erfolgt von außen nach innen. Die eigentliche Filterschicht wird zu Beginn jeder Filtration aufgetragen, aufgeschlemmt; Siebblech und Filtertuch dienen ihr als Unterlage. Als Filtermaterial wird Ziegelmehl aus gebrannten gewöhnlichen Ziegeln verwendet. Durch Sieben erhält man zwei Sorten von verschiedener Korngröße: Mehl a mit Körnern von rund 0,30 mm im Durchmesser, Mehl b mit selchen von 0,09 mm im Mittel. Von jeder Sorte werden gleiche Teile genommen mit viel Wasser angerührt und in den Filterkessel eingeführt, wo das Mehl durch den Druck des einströmenden Rohwassers auf die Filterelemente aufgeschlemmt wird. Die Filterschicht ist fertig, sobald das Schwemmwasser vollkommen klar abläuft. Die Körner des groben Ziegelmehles a sind rauh, eckig, unregelmäßig, die kleinen Körner b scharfkantig, splitterig, nie erdig, rund. Sie können sich daher nie dicht aufeinander legen; es bleiben zwischen ihnen stets kleine Lücken, die sich zu einem System feiner Kanäle vereinigen. Beim Breyer'schen Ziegelmehlfilter folgen also von innen nach außen: Siebblech mit sehr großen Poren, Filtertuch mit großen Poren, grobes Ziegelmehl mit feinen und feines Ziegelmehl mit sehr feinen Poren. Das Filter zeigt demnach im kleinen Maßstab den Aufbau eines Sandfilters. Die Reinigung bezw. Regenerierung des Filters erfolgt in einfachster Weise durch automatisches Loslösen des Belages. Die Ziegelmehlschicht selbst wird periodisch erneuert, sobald die Leistung auf das praktische Minimum gesunken ist. J. H. Vogel, der das Breyer'sche Ziegelmehlfilter eingehend geprüft hat, hat darüber folgendes Urteil abgegeben: Es besitzt eine sehr einfache Konstruktion; das Filtermaterial ist in bezug auf Substanz und Form für den Zweck sehr geeignet und kann überall leicht und billig beschafft werden; die qualitative Leistung des Filters ist vollkommen zufriedenstellend, größere Mikroben werden ganz zurückgehalten, Bakterien gehen nur in sehr geringer Menge durch das Filter. Die absolute quantitative Leistungen entspricht allen Anforderungen und kann bezogen auf die benutzte Grundfläche als bedeutend bezeichnet werden; die Dauerleistung ist sehr groß und stellt das Ziegelmehlfilter in die Reihe der besten Wasserfilter. Infolgedessen ist ein regelmäßiger Betrieb einer solchen Filteranlage gewährleistet. Die Herstellung der Filterschicht erfolgt leicht, rasch und sicher, die Reinigung und Regenerierung des Filters ist sehr einfach. *C. A. Neufeld.*

Renk: Über die Gewinnung einwandfreier Proben für die hygienische Prüfung von Trinkwasser. (Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. 1907, **50**, 997—1002.) — Der Verf. bespricht die Fehler, die bei der Entnahme von Wasserproben zu chemischen und bakteriologischen Untersuchungen vorkommen können. Die Wasserproben werden sehr häufig in zu geringer Menge und in ungeeigneten oder nicht genügend gereinigten Gefäßen eingesandt; auch werden zum Verschlusse der letzteren oft rissige oder schon benutzte Korke verwendet. Vielfach ist die Art der Probenentnahme ganz unrichtig, oder die Entnahmestellen selbst sind ganz ungeeignet, sodaß von vornherein schon die Aussicht auf ein richtiges Ergebnis in Frage gestellt wird. Die Methodik der Wasseruntersuchung hat sich auch geändert. Die Zeiten sind lange vorüber, wo es für die hygienische Begutachung ausreichte, eine Wasserprobe physikalisch (Aussehen, Farbe,

etc.) und chemisch zu prüfen, indem man Rückstand, Glühverlust, Chlor, Ammoniak, salpetrige und Salpetersäure, Schwefelsäure, Kalk und Magnesia und die Menge der organischen Substanzen nachwies. Die chemischen Methoden haben manche Verfeinerung erfahren und sind um einige vermehrt worden, solche sind z. B. der Nachweis von Gasen im Wasser, vor allem von Sauerstoff und Kohlensäure in Beziehung zur Aufnahme von Blei aus Bleirohren und der Nachweis von Eisen und Mangan. Auch die bakteriologische Untersuchung ist eine Zeitlang in ihrer Bedeutung überschätzt worden, wenn sie auch zur Prüfung von Wässern herangezogen werden muß. Den wichtigsten Fortschritt hat die Erkenntnis gebracht, daß es für den hygienischen Gutachter unerläßlich ist, wenn er über die Neuanlage einer Wasserleitung oder über eine schon verhandene ein Gutachten abgeben soll, sich an Ort und Stelle zu begeben und die Probenahme persönlich zu besorgen. Dies geschieht nicht nur, weil Nichtsachverständige aus Unkenntnis der Verhältnisse allzu leicht Fehler begehen, sondern vornehmlich um die Örtlichkeit, aus welcher ein Wasser entnommen werden soll, kennen zu lernen und zu beurteilen, ob ein Wasser, das sich bei der nachfolgenden Untersuchung vielleicht als tadellos erweist, nicht etwa in absehbarer Zeit bedenklichen Verunreinigungen, die von Ablagerungen von Unratstoffen in der Umgebung, von verschmutzten Wasserläufen, gedüngten Feldern ausgehen können, ausgesetzt sein kann. Dieser Teil der Tätigkeit des Sachverständigen ist mindestens so wichtig, wie die chemische oder die bakteriologische Untersuchung der entnommenen Proben, ja unter Umständen kann auf letztere sogar verzichtet werden, wenn die Beurteilung der Örtlichkeit zu einem jedes Bedenken ausschließenden Ergebnisse geführt hat. Auch durch Messung der Wassertemperatur kann der Begutachter mitunter wertvolle Aufschlüsse über die Herkunft des Wassers erhalten; auffallend hohe oder niedrige Temperaturen sind uns ein Anzeichen, daß das Wasser aus geringer Tiefe unter der Oberfläche herkommt, mithin vielleicht eine nicht ausreichende Filtration im Boden erfahren hat. Der Verf. beschreibt dann einen Koffer, wie ihn der hygienische Gutachter bei einer solchen Probenahme mitnehmen soll. Ein solcher enthält große Glasflaschen von 1—2 l Inhalt mit eingeschliffenen Glasstöpseln zur Aufnahme der Proben für die chemische Untersuchung, etwas kleinere, 300 ccm fassende Flaschen für die Sauerstoffbestimmung im Wasser und endlich Tropfgläser zu 50—100 ccm Inhalt, wohl sterilisiert in gleichfalls sterilen Büchsen, für die Probenentnahme zur bakteriologischen Untersuchung. Für jede Sorte von Glasgefäßen findet sich ein besonderer Schöpfapparat für den Fall, daß sie durch Eintauchen gefüllt werden müssen; für die Entnahme von Proben zur Gasanalyse sind je 3 Glasflaschen derart mit- und nebeneinander verbunden, daß das zu entnehmende Wasser erst eine Flasche füllt, dann in die zweite und zuletzt in die dritte übertritt; sind alle drei gefüllt, so gilt die Probe in der ersten Flasche als die geeignetste. Diese Anordnung verhütet jeden Verlust an Kohlensäure, aber auch jegliche Aufnahme von Sauerstoff, wie sie beim Einfüllen in der Regel beim Eintauchen der Flaschen oder beim Unterhalten unter einen Wasserstrahl erfolgen. Ferner befinden sich in dem Koffer sterile Nährböden, sterile Schalen, ein Kochapparat, ein Quellthermometer und ein Pettenkofer'scher Schälchenapparat zum Messen des Abstandes des Wasserspiegels in Brunnen von der Oberfläche des Erdbodens. Als oberster Grundsatz bei der Entnahme von Wasserproben muß immer beachtet werden, daß die Untersuchung Aufschluß über die Beschaffenheit eines Wasservorrates zur Versorgung einer größeren Anzahl von Menschen geben soll; man muß daher bestrebt sein, einen kleinen Bruchteil des Wasservorrates unverändert, so wie er sich im Boden vorfindet, in den Gefäßen aufzufangen. Der Verf. bespricht dann an der Hand einer Reihe von Einzelfällen die Fehler, welche vermieden werden müssen, um zutreffende Ergebnisse zu erhalten. Er betont zum Schluß nochmals, daß es für den hygienischen Sachverständigen unerläßlich ist, die für die Begutachtung eines Trinkwassers erforderlichen Proben persön-

lich an Ort und Stelle zu entnehmen. In der anschließenden Diskussion erklärt der Verf. auf eine Anfrage über die Höhe der für ein Trinkwasser noch zulässigen Bleimenge: Nicht jeder Bleigehalt eines Trinkwassers muß schädigend wirken, aber eine Grenze zwischen zulässigen und nicht zulässigen Bleimengen im Wasser aufzustellen, ist zurzeit wenigstens nicht angängig. *C. A. Neufeld.*

K. W. Charitschkow: Zur Frage über die Ammoniakbestimmung und die Anwesenheit von Methylamin in natürlichen Wässern. (Journ. russ. phys.-chim. obschtsch. 1906, **38**, 480—481.) — Verf. fand schon früher, daß die Farbenschattierungen des Niederschlages, welchen Nessler's Reagens in natürlichen Wässern und in Lösungen reiner Ammoniaksalze hervorruft, sich fast nie gleichen. Im Zusammenhange damit stellte Verf. fest, daß in den Chlorplatinaten, welche beim Bearbeiten des aus dem alkalischen Wasser bei Gegenwart von Kaliumpermanganat erhaltenen und in Salzsäure aufgefangenen Destillates mit Platinchlorid erzielt werden, ein für Ammoniumplatinchlorid zu geringer Gehalt an Platin vorhanden war. Daraus folgt, daß in natürlichen Wässern außer Ammoniak noch organische Basen vorhanden sind, was auch durch folgende Beobachtungen bestätigt wird: Methylamin gibt mit Nessler's Reagens einen gelben Niederschlag; beim Verändern der Zusammensetzung des Amines und Hinzufügen von organischen Gruppen verliert sich die Farbe; Trimethylamin gibt z. B. einen weißen Niederschlag. Bei Mischungen von Ammoniak- und Methylaminlösungen in verschiedenen Verhältnissen kann man mit Nessler's Reagens die gleichen Orange-Schattierungen erhalten, wie sie in natürlichen Wässern erhalten werden. Auf Grund seiner Beobachtungen kommt Verf. zu folgenden Schlußfolgerungen: 1. Die colorimetrische Ammoniakbestimmung in natürlichen Wässern muß vervollkommnet werden, indem auch das Methylamin bestimmt wird, durch Benutzung einer N.-Lösung, die aus einem Gemische von Chlorammonium- und Chlormethylamin-Lösung besteht. 2. Eine genaue Bestimmung des freien Ammoniaks und der Amine kann nur durch Titration geschehen, deren Ergebnisse auf Ammoniak berechnet werden. Die colorimetrische Methode ist hier ungenügend, da sie die mit Nessler's Reagens farblose Niederschläge gebenden Amine nicht bestimmen läßt. *A. Rammul.*

K. W. Charitschkow: Über das Verhalten der Amine zu Nessler's Reagens. (Journ. russk. phys.-chim. obschtsch. 1906, **38**, 1067—1068.) — Im Anschluß an die vorstehende Arbeit über die Ammoniakbestimmung in natürlichen, Amine enthaltenden Wässern unternahm es Verf., das Verhalten verschiedener Amine der Fett- und cyklischen Reihe zum Nessler's Reagens zu prüfen. Verf. erhielt zur Untersuchung die Aminkollektion von M. J. Konowalow. Die Ergebnisse waren folgende: Alle Amine geben in alkalischer Lösung des Doppelsalzes Jodkalium + Quecksilberjodid zusammengesetzte Quecksilberverbindungen; nur reagieren einige, namentlich die höheren, in Wasser unlöslichen, und viele cyklische Amine nur in gebundem Zustande, als Salze. Also geht die Reaktion nur mit dem Amine in statu nascendi vor sich, d. h. nach Hineingießen des Aminsalzes in die Nessler'sche Lösung. Die tertiären Amine gehören auch zu letzterer Gruppe. Von den primären Aminen geben nur Methyl- und Trimethylamin, (untersucht wurden die Amine bis C_7, von den cyklischen Aminen Benzyl- und Dibenzylamin und Methylalanin und außerdem einige ungesättigte Amine der Fettreihe) und von den sekundären Aminen nur Dimethylamin, von den tertiären gibt keines gefärbte Verbindungen. Charakteristisch ist, daß Äthylamin sich analog den tertiären Aminen verhält, während Propylamin eine dunkelbraune Verbindung liefert, deren Schattierung derjenigen des Merkurammoniumjodids nicht gleicht. Dimethylamin liefert eine orangefarbene Verbindung. Die weißen Verbindungen, welche durch Äthylbutylamin und die tertiären Amine gebildet werden, nehmen beim Trocknen eine citronengelbe Farbe an; während die gelbe Methylamin-

verbindung und die orangefarbene Verbindung des Dimethylamins hierbei dunkel werden. Methylamin gibt bei der Reaktion eine Opaleszenz, was als qualitatives Merkmal gelten kann. Alle Quecksilberverbindungen sind in Wasser und Alkohol wenig löslich, sie lösen sich aber — ausser der Isobutylaminverbindung — in Jodkalium. *A. Rammul.*

K. W. Charitschkow: Amine in Meteorwässern. (Journ. russk. phys.-chim. obschtsch. 1906, **38**, 1068—1069.) — Verf. untersuchte im Kaukasus 3 Proben Regenwasser, (eine vom April, die zweite vom Mai, die dritte vom Juni) und 1 Probe Hagelwasser. Alle Wasserproben, außer der Regenwasserprobe vom Mai, gaben mit Nessler's Reagens eine Orangefärbung, die der durch reines Chlorammonium gelieferten nicht glich. Die Regenwasserprobe vom Mai gab die gleiche Reaktion erst nach dem Konzentrieren durch wiederholtes Destillieren nach Zusatz chemisch reiner Kalilauge und Auffangen des Destillates in Salzsäure. Auch die übrigen Wasserproben wurden durch Destillieren konzentriert und nochmals geprüft. Bei weiterer Untersuchung fand Verf., daß die Wasserproben außer Ammoniak noch kompliziertere Basen, nämlich — nach dem Aussehen des Niederschlages nach Zusatz des Nessler's Reagens und nach dem negativen Ausfallen der Isonitrilreaktion zu urteilen — Dimethylamin enthielten. *A. Rammul.*

G. Lambert: Nachweis und Bestimmung von Blei in Trinkwasser. (Rev. d'Hygiène 1906, **28**, 176; Chem.-Ztg. 1906, **30**, Rep. 180.) Nach dem Vorschlage von Lucas benutzt der Verf. die durch Schwefelnatrium in alkalischer Lösung hervorgerufene Färbung. Dabei kann der Einfluß von Eisen und Kupfer auf das Ergebnis durch Zusatz von Cyankalium ausgeschaltet werden. Enthält das Wasser nur sehr geringe Bleimengen, so wird es zunächst mit Essigsäure schwach angesäuert und konzentriert. Da Papier Blei zurückhält, muß nicht völlig klares Wasser durch Asbest filtriert oder mit Hilfe der Zentrifuge geklärt werden. Der Vergleich mit Lösungen von bekanntem Gehalt muß gleichzeitig und unter ganz gleichen Bedingungen erfolgen, weil die Färbungen sich schnell ändern und durch fremde Bestandteile merklich beeinflußt werden. *C. A. Neufeld.*

A. Goldberg: Über die Fortschritte auf dem Gebiete des Wassers. (Chem. Ztg. 1908, **32**, 173—175, 187 189 u. 203—205.)

Klut: Die Enthärtung des Wassers. (Pharm. Ztg. 1907, **52**, 951—952.)

K. R. Koch: Über die Radioaktivität einiger Mineralquellen Württembergs. (Ber. Deutsch. phys. Ges. 1906, **4**, 446—448; Chem. Zentrbl. 1907, I, 293.)

E. Ludwig, Ph. Panzer und **E. Zdarek:** Über die St. Rupertusquelle in Bad Abtenau (Herzogtum Salzburg.) (Wien. klin. Wochenschr. 1906, **19**, 1316—1318; Chem. Zentrbl. 1907, I, 61.)

P. Carles: Über die Ursachen, welche die Bestimmung des Fluors in den Mineralwässern beeinflussen. (Compt. rend. 1907, **144**, 201—203; Chem. Zentrbl. 1907, I, 990—991.)

Abwasser.

S. K. Dserschgowski: Zur Frage über die Desinfektion von Abwässern. (Archiv. biol. nauk. 1906, **12**, 3, 246—264; Westnik obschtsch. gigienyi 1906, **42**, 1437—1438.) — Auf der Versuchsanlage in Tsarskoje Selo bei Petersburg wurde vom Verf. und seinen Mitarbeitern W. S. Dserschgowski und R. A. Guschowski die Frage über die Anwendung des Ozons zur Desinfektion von Abwässern bearbeitet. Die Ergebnisse waren folgende: Die Konzentration des Ozons, d. h. die Ozonmenge in Grammen auf 1 cbm Luft berechnet, die man bei einem bestimmten Ozonisator erhält, hängt ab 1. von der Luftmenge, die durch den Ozonisator geht: je größer diese Luftmenge ist, desto

kleiner die Konzentration des Ozons; 2. von dem Trockenheitsgrade der durchstreichenden Luft: je trockener die Luft, desto größer ist die entwickelte Ozonmenge bei gleichen übrigen Bedingungen; 3. von der Stärke und Gleichmäßigkeit der Spannung des elektrischen Stromes, welche von der Schnelligkeit und Gleichmäßigkeit der Unterbrechung des anfänglichen Stromes durch den Vehnelt'schen Stromunterbrecher bedingt wird, und 4. von der Oberflächenbeschaffenheit der Aluminiumcylinder: Bei glatten Oberflächen neuer Cylinder ist das Ausströmen der Elektrizität ein gleichmäßigeres und die Ozonbildung eine größere, als bei alten durchlöcherten und beschädigten Cylindern. Der Konzentrationsgrad, welcher im Ozonisator des Ozonturmes erreicht werden kann, wird durch die Größe des Widerstandes bedingt, den das Gas im Turme erfährt. Auf der Versuchsanlage in Tsarskoje Selo konnte im Ozonapparate eine Höchstkonzentration von 3,86 g Ozon auf 1 cbm erreicht werden bei einem Niedrigstdrucke von 8 mm Wassersäule. Die von einem Ozonisator gelieferte Ozonmenge ist gewöhnlich umgekehrt proportional zur Konzentration und hängt hauptsächlich vom Drucke der Luft ab, welcher die Bewegungsschnelligkeit der letzteren im Ozonisator bedingt. Bei den Versuchen des Verf.'s schwankte die gebildete Ozonmenge von 5—20 g, während der Verbrauch an elektrischer Energie zwischen 8 und 19 Ampère bei 110 Volts schwankte, d. h. 1,2—1,5 Pferdekraft glich. Bei den Bedingungen, unter welchen der Ozonturm in Tsarskoje Selo arbeitete, bildete die den Turm verlassende Ozonmenge, welche nutzlos verloren gehen würde, falls sie nicht in den Ozonisator wieder zurückgeleitet würde, 30—80 °/o oder im Mittel etwa 40 °/o. Der Ozonverbrauch durch das Wasser im Turme ist bei gleicher Ozonkonzentration, bei gleichen übrigen Bedingungen, um so größer, je geringer die Durchflußgeschwindigkeit des Wassers und je schneller die Bewegung der ozonisierten Luft ist. Bei gleichen übrigen Bedingungen ist der Ozonverbrauch durch das Wasser um so größer, je größer die Oxydierbarkeit desselben ist. Für jeden Ozonturm gibt es eine zum Sterilisieren von Wasser von einer bestimmten Oxydierbarkeit notwendige Mindestkonzentration, welche weder durch Vergrössern der Menge der ozonisierten Luft, noch durch das Verringern der zu sterilisierenden Wassermenge verändert werden kann. Da das Ozon, soweit man beurteilen kann, in sehr geringem Maße in Wasser löslich ist, so ist seine desinfizierende Wirkung auf das Wasser, aller Wahrscheinlichkeit nach, nicht nur dem in Wasser gelösten Teile zuzuschreiben, sondern auch demjenigen, der nur mit der Wasseroberfläche in Berührung kommt. Daher ist zur Sterilisation des Wassers erforderlich, einerseits, daß das Wasser mit einer möglichst großen Oberfläche und in möglichst dünner Schicht mit der ozonisierten Luft in Berührung tritt, und anderrerseits, daß diese Luft eine bestimmte Menge von Ozon, d. h. eine bestimmte Konzentration hat. Diese Voraussetzung ist um so wahrscheinlicher, da die Grenze der Sättigung des Wassers mit Ozon bei viel geringeren Konzentrationsgraden der ozonisierten Luft erzielt werden kann, als es zur Sterilisation des Wassers notwendig ist. Die geringe Wasserlöslichkeit des Ozons und die Notwendigkeit der Oberflächendesinfektion bilden den Hauptübelstand bei der Anwendung des Ozons als Desinfektionsmittel. In diesem Umstande ist der Grund der Ungleichmäßigkeit der Ergebnisse bei der Ozonanwendung zu suchen und alle Bestrebungen der Technik müssen dahin gerichtet sein, einerseits eine größere Konzentration der ozonisierten Luft zu erlangen und andererseits eine gleichmäßigere Verteilung des Wassers im Turme und eine grössere Oberflächenberührung des Wassers und Ozons zu beschaffen.

A. Rammul.

L. Schwarz: Über die Desinfektion von Abwässern, unter Berücksichtigung der nachherigen biologischen Reinigung. (Gesundh.-Ing. 1906, **29,** 773—785.) — Die Versuche wurden einerseits in den Gruben von Krankenhäusern, andererseits im kontinuierlichen Betrieb angestellt. Bei ersteren wurde das Desinfektionsmittel — Chlorkalk — nach Füllung der Grube deren Inhalt

zugesetzt und eine bestimmte Zeit damit in Berührung gelassen. Die Desinfektion im kontinuierlichen Betriebe geschah in einem Becken, welchem das Abwasser wie das Desinfektionsmittel kontinuierlich zufloß; das so desinfizierte Abwasser wurde nachträglich der biologischen Reinigung unterworfen. Wie der Verf. nachweist, ist es möglich, ein mit Chlorkalk desinfiziertes Abwasser ohne vorherige Neutralisierung biologisch zu reinigen, ohne daß der Reinigungseffekt dadurch ungünstig beeinflußt wird. Eine Verdünnung des mit Chlorkalk desinfizierten Abflusses mit der gleichen Menge Wasser genügt, um jede Schädlichkeit für das Leben der Fische auszuschließen. Die chemische Kontrolle der Abwasserdesinfektion geschieht durch Bestimmung des Gehaltes an wirksamem Chlor am Schluß des Versuches. Bei hoher Anforderung (1 : 2000 Chlorkalkzusatz) soll im Liter nach 2 Stunden der Gehalt an Chlor nicht unter 49 mg, bei gemäßigter (1 : 5000) nicht unter 21 mg betragen. Bei längerer Einwirkungsdauer (4 Stunden) ermäßigt sich der letztere Wert auf 19 mg. Für die bakteriologische Kontrolle ist 1 l Wasser und mehr anzuwenden. Die Versuche zeigten, daß es sich empfiehlt, aus Krankenhausabwässern vor der Desinfektion mit Chlorkalk die Schwebestoffe bis auf 1 mm herab zu beseitigen und die zurückgehaltenen Schwebestoffe thermisch zu vernichten. Für so behandelte Abwässer genügt zur Desinfektion ein Chlorkalkzusatz von 1 : 5000. Bei den hier in Betracht kommenden Abwässern aus Anstalten, wo alles Abschwemmbare in die Gruben gebracht wird und ein Wasserkonsum von 360 l für den Kopf und Tag stattfindet, dürfte ein Chlorkalkzusatz von 1 : 5000 für Abtötung von Typhus und von 1 : 7000 bis 10000 für Cholera genügen. Es ist zu vermeiden, daß erhebliche Mengen Karbolsäure und Lysol in die Desinfektionsgruben gelangen; an ihrer Stelle ist möglichst Sublimat, Lysoform, Liquor cresoli saponatus oder, wenn angängig, Chlorkalk oder Natriumhypochlorit zu verwenden. Als Desinfektionsbecken kann ohne weiteres jede Faulkammer von geeigneter Bauart benutzt werden. Das mit Chlorkalk desinfizierte Abwasser läßt sich ohne vorhergehende Neutralisierung auch im Großbetrieb mit gutem Erfolg biologisch reinigen. *C. A. Neufeld.*

H. W. Clark und **George O. Adams:** Studien über Inkubationsproben. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1908, **30**, 1037—1041.) — Die Verff. haben seit sieben Jahren Proben angestellt, um die gleichmäßige Zusammensetzung der Abflüsse von Kontakt- und Tropffiltern zu kontrollieren. Diese Versuche zeigten, daß die Geruchsentwickelung vielleicht der sicherste Nachweis für Fäulnis ist. Die Menge des vor und nach der Inkubation aufgenommenen und gelösten Sauerstoffes gibt keine zuverlässigen Anhaltspunkte. Die Prüfung der sogenannten Methylen-Probe ergab, daß diese oft Fäulnis anzeigte bei Abflüssen, die dem Geruche nach normal waren. Die Verff. haben das Verhalten verschiedener Farbstoffe geprüft, um einen zu finden, der nur entfärbt wird, wenn zugleich auch durch den Geruch das Vorhandensein von Fäulnis bewiesen ist. Von diesen Farbstoffen wurde Indigokarmin und Methylengrün leichter, Kongorot, Methylorange und Tropaeolin dagegen schwieriger entfärbt als Methylenblau; die übrigen wurden überhaupt nicht angegriffen. Ebenfalls wurde ein Nachweis von Schwefelwasserstoff in den inkubierten Proben angestellt, der darauf beruht, dass aus Dimethyl-p-diamido-Benzolsulfat in Gegenwart von Salzsäure, Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid Methylenblau gebildet wird; hierdurch gelingt es 0,01 Teil Schwefelwasserstoff in 100 000 Teilen Wasser nachzuweisen. Das Verfahren ist kolorimetrisch; die Vergleichslösungen stellt man dar, indem man Schwefelwasserstoffwasser, dessen Gehalt man durch Titration mit Jod vorher festgestellt hat, mit 2 ccm starker Salzsäure, die 0,5 % Eisenchlorid enthält, und 1 ccm einer 1 %-igen Lösung von Dimethyl-p-diamido-Benzolsulfat in Zylindern zu 100 ccm auffüllt. Bei geringen Mengen Schwefelwasserstoff tritt die Färbung nach 30 Minuten ein. Die Vergleichslösungen halten sich mehrere Wochen lang. Die Verf. teilen eine Reihe

von Versuchen mit diesen Proben mit. Ihr Ergebnis zeigt, daß in jedem Falle, in dem ein Farbstoff entfärbt wurde, dies auch bei den beiden anderen eintrat; in kürzerer Zeit tritt die Entfärbung bei Methylengrün und Indigokarmin auf, als bei Methylenblau. Bei jeder der untersuchten Proben machte sich eine Zunahme in der Menge des vorhandenen Schwefelwasserstoffes bemerkbar, doch konnte kein Zusammenhang zwischen der Menge des gebildeten Schwefelwasserstoffes und dem Aussehen und Geruch der Probe nach der Inkubation beobachtet werden. Jedenfalls aber rührt der gebildete Schwefelwasserstoff zum größten Teil von den eiweißhaltigen Bestandteilen der Abflüsse her und seine Menge ist, bis zu einem gewissen Grade, ein Maßstab für die Fäulnis der Probe. *C. A. Neufeld.*

George O. Adams und **Alfred W. Kimball:** Studien über direkte Ammoniakbestimmung nach Nessler in Kjeldahl-Aufschlüssen von Abwässern. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1908, **30**, 1034—1037.) — Die Verff. empfehlen auf Grund ihrer Versuche folgendes Verfahren: 50 ccm der Probe oder bei geringem Stickstoffgehalt mehr werden in einen Kjeldahl-Kolben gebracht; nach dem Zusatz von verdünnter Sodalösung wird die Flüssigkeit auf etwa 20 ccm eingedampft, um freies Ammoniak zu beseitigen. Hierauf gibt man 5 ccm stickstofffreie Schwefelsäure (Spez. Gew. 1,84) hinzu und digeriert, bis die Lösung farblos ist. Dann führt man sie in einen 250 ccm-Kolben über, verdünnt auf etwa 100 ccm und neutralisiert mit 50%-iger Natronlauge. Nach der Abkühlung fügt man einen Überschuß von 5%-iger Natronlauge hinzu, füllt auf 250 ccm auf und mischt gut. Die Lösung wird jetzt durch ein ammoniakfreies Filtrierpapier filtriert; 10 ccm des Filtrates werden in ein Nessler-Rohr abgemessen, mit 50 ccm ammoniakfreiem Wasser aufgefüllt, gut durchmischt und mit Neßler's Reagens versetzt; nach 15 Minuten wird abgelesen. Dieses direkte Verfahren hat vor dem Destillationsverfahren vor allem den Vorzug der Zeitersparnis. Die mitgeteilten Vergleichsversuche zeigen befriedigende Übereinstimmung der nach beiden Methoden an verschiedenartigen Abwässern erzielten Ergebnisse. Bei Massenuntersuchungen ist jedoch das Destillationsverfahren vorzuziehen. *C. A. Neufeld.*

Oreste Carrasco: Neuer automatischer Apparat zum Nachweis des Zuckers in Abwässern. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 846.) — Der Verf. hat gefunden, daß eine sorgfältig bereitete Lösung von reinstem α-Naphthol in reiner und destillierter Schwefelsäure für einen Zeitraum von mehr als 100 Stunden gegen eine zuckerhaltige Lösung bis auf 1 : 100000 empfindlich bleibt. Auf diese Tatsache gründet sich die Konstruktion seines selbsttätig arbeitenden Apparates, der von äußerster Einfachheit und Stabilität ist und von jedem Fabrikarbeiter bedient werden kann, weil nichts sein regelmäßiges und zuverlässiges Funktionieren zu stören imstande ist. Auf die Beschreibung des Apparates kann hier nicht eingegangen werden; hierzu sei auf das Original hingewiesen. Die Lösung wird hergestellt, indem man 4 g reinstes α-Naphthol unter fortwährendem Rühren und Erwärmen auf 50—60° in 200 g reiner konzentrierter Schwefelsäure löst und diese Lösung mit 1000 g solcher Schwefelsäure mischt. Mit der Zeit nimmt das anfangs hellgrüne Reagens eine sehr helle violette Farbe an. Die Farbenreaktion bei der Ausführung des Versuches ist sehr charakteristisch und je nach der Menge der in den Abwässern enthaltenen Substanzen verschieden intensiv. Der Apparat kann auch in anderen industriellen Werken häufig Verwendung finden, wie Gerbereien, Glykosefabriken und bei allen chemischen Produkten, wo Filterpressen für die Waschung der Niederschläge u. s. w. verwendet werden; es ist dann nur nötig, die Zusammensetzung des Reagens entsprechend zu ändern. Der Apparat ist zu beziehen von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf G. m. b. H. in Berlin N. *C. A. Neufeld.*

A. Nolte: Abwasserfrage und Abwasserreinigung. (Stahl und Eisen 1907, **27**, 131—136 u. 166—173; Chem. Zentrbl. 1907, I, 851.)

Patente.

Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger in Flörsheim a. M.: Verfahren zur Entgiftung von Cyan- neben Rhodanverbindungen enthaltenden Abwässern oder Lösungen von entsprechender Verdünnung. D.R.P. 191078 vom 25. Januar 1905. (Patentbl. 1908, **29**, 215.) — Das Wesen der Erfindung besteht darin, daß man die Abwässer in saurer Lösung und in Gegenwart von Oxydationsmitteln mit Luft behandelt, indem man letztere z. B. so lange durchbläst, bis der hierbei entstandene bezw. frei gewordene Cyanwasserstoff ausgetrieben ist. Die entweichende Luft leitet man in Gefäße, welche mit irgendwelchen, Cyanwasserstoff aufnehmenden oder bindenden Mitteln (z. B. Alkalilauge, Eisenlösungen oder dergl.) beschickt sind.

H. Schmidt in Liegnitz: Reinigungsverfahren für Abwässer mittels von diesen in annähernd horizontaler Richtung durchflossener Oxydationskörper. D.R.P. 183978 vom 26. Mai 1905. (Patentbl. 1907, **28**, 1811.) — Dieses Reinigungsverfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß durch geeignete Stauvorrichtungen oder durch Änderung des Querschnitts der Abflußöffnung die Lage der Flüssigkeitsspiegel auf der Eintritt- und Austrittseite des intermittierend beschickten Oxydationskörpers so geregelt wird, daß die Füllung des langgestreckten Oxydationskörpers und ein langsames Durchfließen des zu reinigenden Wassers in der Richtung des Oxydationskörpers gesichert wird.

Gesellschaft für Abwässerklärung m. b. H. in Berlin: Verfahren zur Klärung von Abwässern unter gleichzeitiger Fettgewinnung. D.R.P. 190080 vom 8. Mai 1906. (Patentbl. 1907, **28**, 3111.) — Das Verfahren bezieht sich auf die Klärung von Abwässern unter gleichzeitiger Fettgewinnung durch Behandlung der Abwässer mit einer Säure, z. B. Schwefelsäure, und kohlensaurem Kalk und ist dadurch gekennzeichnet, daß dem zu klärenden Abwasser die Säure von oben, der kohlensaure Kalk dagegen, am besten mit Wasser gemischt von unten in der Weise zugeführt wird, daß die Schwefelsäure erst, nachdem sie das in den Abwässern in Form von Seifen enthaltene Fett frei gemacht hat, zur Bildung der dieses Fett auf die Oberfläche des Wassers bringenden Kohlensäure und des als Fällungsmittel für die spezifisch schwereren Schwebestoffe dienenden Gipses mit der Kalkmilch in den tiefsten Flüssigkeitsschichten zusammentrifft. *A. Oelker.*

Gebrauchsgegenstände.

Technische Fette und Öle, Seifen, Harze, Wachse.

H. Okada: Über flüssige und feste Bestandteile des Japantrans. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 1135.) — Die vorläufigen Versuche bezweckten eine Desodorisierung der Trane und demzufolge eine leichtere Verwendbarkeit. Die bisher in dieser Richtung vorgenommenen Arbeiten erzielten nur eine Abschwächung des Geruches, nicht aber seine völlige Entfernung. Letztere ist wie folgt zu erreichen: Der rohe Tran (Japantran) wird zunächst zwecks Isolierung der Fettsäuren mit Natronlauge verseift, die Natronseifen werden durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt, die abgeschiedenen freien Fettsäuren nach dem Reinigen durch Wasser mittels Kalilauge in leicht lösliche Kaliseifen übergeführt und diese unter Eiskühlung und fortwährender Bewegung langsam mit Permanganatlösung versetzt. Nach dem Filtrieren der Seifenlösung und der Isolierung der freien Fettsäuren durch Ansäuren werden letztere aus heißem Benzol umkrystallisiert. Die rein weiße Substanz ist dann völlig geruchlos. Weitere Versuche sollten dartun, ob der spezifische Geruch des Trans mehr oder weniger den flüssigen oder den durch Abkühlung unter 0° C gewinnbaren festen Bestandteilen anhaftet; diese Versuche ergaben, daß der unangenehme Geruch den flüssigen Teilen des Trans anhaftet; seine Ursache sind jedoch nicht stickstoffhaltige Körper, denn Stickstoff ist im Tran überhaupt nicht nachzuweisen. *A. Hasterlik.*

G. Lutz: Über die Rolle des Glycerins in den Haushaltseifen. (Seifensieder-Ztg. 1906, **33**, 414.) — Von Seifenfabrikanten wird vielfach die Behauptung aufstellt, daß die Fettsäureseifen bezw. entglycerinierten Seifen gegenüber den aus Neutralfett gesottenen Seifen große Nachteile aufweisen. Im besonderen sollen die Kernseifen weicher sein, schneller austrocknen und stark nachdunkeln, die Eschwegerseifen rauher im Griff sein und endlich die Schmierseifen ohne Mehlanwendung beim Aussalzen nicht die gleichen Ausbeuten ergeben wie die Neutralfett-

seifen. Verf. hat nun die Frage, ob diese Vorwürfe berechtigt sind bezw. ob alle die erwähnten Nachteile auf den Mangel an Glycerin in den Fettsäureseifen zurückzuführen sind, einer Prüfung unterzogen und dabei gefunden, daß durch das Fehlen des bekanntlich sehr hygroskopischen Glycerins allerdings ein schnelles Austrocknen der Fettsäurekernseifen bewirkt wird, daß dagegen die übrigen gegen diese Seifen erhobenen Vorwürfe nur zum Teil zutreffend, im übrigen dagegen auf fehlerhaftes Arbeiten zurückzuführen sind. So fallen z. B. die Fettsäure-Kernseifen nur dann weicher aus als die Neutralseifen, wenn sie heiß geformt werden, weil bei völliger Abwesenheit von Glycerin das Krystallgerippe ein gröberes wird und dementsprechend auch die von der Mutterlauge — dem ölsauren Natrium — ausgefüllten Räume entsprechend größer sind und der Zusammenhalt infolgedessen etwas geringer wird. Werden die Seifen dagegen rasch abgekühlt, z. B. in Kühlmaschinen, wo eine stark ausgeprägte Krystallisation überhaupt nicht eintritt, so werden ebenso harte Seifen erhalten wie aus Neutralfett. Aus dieser starken Krystallisationsfähigkeit der Fettsäureseifen, welche eine schärfere Abtrennung des ölsauren Natriums von dem stearinsauren bewirkt, erklärt sich auch die Tatsache, daß sie im Schnitt etwas gelblicher erscheinen als die Neutralfettseifen, ein Übelstand, der sich durch sorgfältiges Trocknen vollkommen beseitigen läßt. Ein eigentliches Nachdunkeln der Fettsäureseifen findet nicht oder nur dann statt, wenn die Verseifung der Fettsäuren eine unvollkommene war. Wesentlich anders liegt die Sache bei den Eschwegerseifen, bei denen die Hygroskopizität des Glycerins und seine Lösungsfähigkeit für Salze eine große Rolle spielen. Nach Benedikt-Ulzer lösen 100 Tl. Glycerin 98 Tl. Krystallsoda. Außerdem hat das Glycerin die Eigenschaft, die aussalzende Wirkung der Salze in bedeutendem Maße zu vermindern, sodaß bei der Kürzung der Seife mit Salz wohl ihre Härte erhöht wird, ihre Plastizität aber erhalten bleibt. Hiernach ist es aber ohne weiteres erklärlich, daß die aus Fettsäuren hergestellten Eschwegerseifen, welche kein oder doch nur ganz geringe Mengen Glycerin enthalten, rauhe und zum Beschlag neigende Seifen ergeben müssen. Eine teilweise Kompensation des Glycerins läßt sich hier jedoch dadurch erzielen, daß man einen Teil der zur Kürzung verwendeten Natriumsalze durch Kaliumsalze (Pottasche, Chlorkalium oder Kaliumnitrat) ersetzt. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Schmierseifen; doch läßt sich der Mangel an Glycerin hier nicht wie bei den Eschwegerseifen kompensieren und Verf. empfiehlt daher, sich bei der Herstellung von Schmierseifen aus Fettsäuren mit einer etwas geringeren Ausbeute an ausgeschliffener Seife zufrieden zu geben. *A. Oelker.*

Patente.

Norddeutsche Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei in Bremen: Verfahren zur Herstellung von Fettmischungen. D.R.P. 190 959 vom 18. Februar 1905. Zusatz zum Patent 185 987 vom 21. Januar 1904. (Patentbl. 1907, 28, 3186.) — Durch das Hauptpatent ist ein Verfahren zur Herstellung von Fettmischungen geschützt. welches darin besteht, daß man Knochenkohle mit Wollfettlösungen behandelt, bis deren Aufnahmefähigkeit für die wasserabsorbierenden Wollfettanteile erschöpft ist, und die so gesättigte Knochenkohle mit frischen Wollfett- oder anderen Fettlösungen extrahiert. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist nun die Anwendung jenes Verfahrens zur Herstellung von Fettmischungen aus Produkten, welche Wollfett oder die wasserabsorbierenden Bestandteile desselben enthalten.

Dr. Isaac Lifschütz in Berlin: Verfahren zur Herstellung von Fettmischungen. D.R.P. 185 987 vom 21. Januar 1904. (Patentbl. 1907, 28, 2188.) — Die Fettmischungen werden dadurch erhalten, daß man Knochenkohle mit Wollfettlösungen behandelt, bis deren Aufnahmefähigkeit für die wasserabsorbierenden Wollfettanteile erschöpft ist und dann die so gesättigte Knochenkohle mit frischen Wollfett- oder anderen Lösungen extrahiert. Als Lösungsmittel dienen außer Benzin die üblichen Fettlösungsmittel. Die mit den betreffenden Wollfettbestandteilen anzureichernden Fette und Öle sollen zur Herstellung von Salbengrundlagen, Emulsionen und sonstigen Mischungen des Fettes mit Wasser dienen. *A. Oelker.*

Freie Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker.

Einladung
zur
Sitzung der Kommission zur Förderung der wirtschaftlichen Interessen der Nahrungsmittelchemiker.

Die Kommission wird am 15. November 1908, vormittags 9 Uhr im Grand Hotel Tesch (gegenüber dem Bahnhof) in Hannover eine Sitzung abhalten, zu der alle Mitglieder der Freien Vereinigung hiermit freundlichst eingeladen werden.

Tagesordnung:

1. Standesfragen.
2. Berichterstattung über die Jahresversammlung in politischen Zeitungen.
3. Erzielung von Vorteilen bei Lebens- und Unfallversicherungen.
4. Verschiedenes.

Im Auftrage
Dr. Heckmann-Elberfeld.

Versammlungen, Tagesneuigkeiten etc.

Berlin. Laut Bekanntmachung des Kgl. Preußischen Kultusministeriums vom 4. Juli 1908 kann für die Zulassung zur Hauptprüfung als Nahrungsmittelchemiker eine halbjährige Tätigkeit an einer der bei jedem Armeekorps bestehenden Hygienisch-chemischen Untersuchungsstellen als ein Halbjahr der im Sinne des § 8 Abs. 4 der Prüfungsvorschriften für Nahrungsmittelchemiker vom 22. Februar 1894 abzuleistenden praktischen Tätigkeit anerkannt werden. Die gleiche Bestimmung ist auch für die anderen Bundesstaaten erlassen worden.

Beuthen. Durch Ministerialerlaß vom 30. Juli 1908 ist das Kgl. Hygienische Institut zu Beuthen als öffentliche Anstalt im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes für den Stadt- und Landkreis Beuthen anerkannt worden. Die Anerkennung des städtischen Nahrungsmitteluntersuchungsamtes zu Oppeln tritt damit für den Landkreis Beuthen außer Kraft.

Trier: Das Nahrungsmitteluntersuchungsamt der Stadt Trier ist durch Ministerialerlaß vom 25. Juli 1908 als öffentliche Anstalt im Sinne des § 17 des Nahrungsmittelgesetzes, und zwar für den Bezirk der Stadt Trier, sowie für die Kreise Bernkastell, Bitburg, Daun, Merzig, Prüm, Saarburg, Trier-Land und Wittlich anerkannt worden.

Hagen i. W. Das Chemische Untersuchungsamt der Stadt Hagen i. W. ist durch Ministerialerlaß vom 10. Juli als öffentliche Anstalt im Sinne des § 17 des Nahrungsmittelgesetzes für den Stadt- und Landkreis Hagen, sowie für den Kreis Schwelm anerkannt worden.

Dortmund. Durch Ministerialerlaß vom 10. Juli 1908 wurde das Chemische Untersuchungsamt der Stadt Dortmund erneut als öffentliche Anstalt im Sinne des § 17 des Nahrungsmittelgesetzes für den Umfang der Stadt Dortmund anerkannt.

München. Das chemische Laboratorium der Generaldirektion der Zölle und indirekten Steuern zu München führt vom 1. September 1908 an die Bezeichnung: Kgl. Technische Prüfungs- und Lehranstalt der Verwaltung der Zölle und indirekten Steuern.

Innsbruck. Die an die Universität Innsbruck angegliederte, unter Leitung von Prof. Dr. Lode stehende K. K. Untersuchungsanstalt für Lebensmittel ist am 18. August eröffnet worden.

Schluß der Redaktion am 13. Oktober 1908.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck der Kgl. Univ.-Druckerei von H. Stürtz in Würzburg.

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 9. 1. November 1908. 16. Band.

Über die quantitative Bestimmung der ätherischen Öle.

Von

Dr. R. Reich.

Mitteilung aus der Kgl. Untersuchungsanstalt beim Hygienischen Institut Leipzig.

Die quantitative Bestimmung der ätherischen Öle in den Gewürzen wird nach den „Vereinbarungen" ausgeführt, indem man das Öl durch Wasserdämpfe aus dem Gewürz austreibt, es im Destillat mit Kochsalz aussalzt und bei 15^0 trocknet.

E. Spaeth[1]) trat auf der Jahresversammlung der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker in Dresden im Jahre 1905 bei der Besprechung des Kapitels „Gewürze" für die Beibehaltung des bisherigen Verfahrens ein, indem er folgendes ausführte:

„Die mit unserer seitherigen Methode gewonnenen Ergebnisse sind genau genug; zudem wissen wir ja nur zu gut, welchen großen Schwankungen der Gehalt an ätherischem Öl in den anerkannt reinen Gewürzen unterworfen ist. Beizufügen wäre der seither in Anwendung gewesenen Methode der Bestimmung des ätherischen Öles noch, daß das aus dem Destillat ausgesalzene ätherische Öl mit Äther auszuschütteln, die Ätherlösung an der Luft zu verdunsten und der Rückstand im Vakuum zu trocknen ist. . . . . .

Ich möchte bei dieser Gelegentheit auch warnen, Grenzzahlen für den Gehalt bei ätherischem Öl in den Gewürzen, in denen dieser Gehalt so großen Schwankungen unterworfen ist, wie z. B. bei Anis, Fenchel, Kümmel, festzusetzen".

Aus diesen von Spaeth ausgeführten Gründen kann daher bei Untersuchungen von Gewürzpulvern dem Ergebnisse der quantitativen ätherischen Ölbestimmung ein für die Beurteilung ausschlaggebender Wert nicht beigelegt werden.

Bei der Beurteilung des Handelswertes einer Anzahl Gewürze ist dagegen die quantitative Bestimmung der ätherischen Öle von großer Bedeutung, da der Gewürzwert dieser Drogen fast ausschließlich durch das ätherische Öl bedingt wird.

Und bei wissenschaftlichen Gewürzuntersuchungen ist eine quantitative Bestimmung der ätherischen Öle unerläßlich. Daß für diese Zwecke nur ein Verfahren angewendet werden kann, welches exakte Ergebnisse liefert, ist selbstverständlich.

Während die fetten Öle aus chemisch einander nahestehenden Glyceriden bestehen, sind die ätherischen Öle Gemische der verschiedensten chemischen Körper. Zwar sind gewisse chemische Verbindungsgruppen in bald größerer bald geringerer Menge in den meisten ätherischen Ölen enthalten: so haben die Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{16}$ oder $C_{15}H_{24}$, die sogenannten Terpene und Sesquiterpene, eine fast

[1]) Diese Zeitschrift 1905, 10, 20 u. 29.

allgemeine Verbreitung in den ätherischen Ölen. Die eigentlichen Aromaträger und arzneilich wirksamen Bestandteile sind aber ganz andere chemische Verbindungen. Namentlich sind die sauerstoffhaltigen Anteile der ätherischen Öle für diese von außerordentlicher Wichtigkeit. Ihrer chemischen Natur nach sind es Alkohole wie Menthol, Ketone wie Carvon, Aldehyde wie Citral und Zimtaldehyd, Phenole wie Eugenol, ferner Säuren, Ester und Laktone.

Zwischen den Hauptbestandteilen zweier ätherischen Öle bestehen oft nicht die geringsten chemischen Verwandtschaften, und die Bezeichnung „ätherisches Öl" ist somit eigentlich nur ein Sammelname für auf gleiche Weise gewonnene, ölartige, aromatische, flüchtige Flüssigkeiten, denen gewisse physikalische Eigenschaften gemeinsam sind.

Da nur ein Teil der Bestandteile eines ätherischen Öles aromatisch wichtige und arzneilich wirksame Eigenschaften besitzt, so werden im gewerblichen Leben oder in der Arzneikunde vielfach rektifizierte oder sogenannte terpenfreie Öle verwendet. So versteht das deutsche Arzneibuch unter Anis-, Kümmel- und Nelkenöl nur die sauerstoffhaltigen Anteile dieser Öle, also Anethol, Carvon und Eugenol.

Um den Handelswert eines Gewürzes richtig abschätzen zu können, ist es daher nötig, nicht nur den Gesamtgehalt des Gewürzes an ätherischem Öl, sondern auch die Menge der wertvollen, das Aroma bedingenden Gewürzträger zu kennen.

Zur Abscheidung des ätherischen Öles aus den Gewürzen bedient man sich ganz allgemein der Destillation mit Wasserdämpfen. Es geschieht dies entweder in der Weise, daß die gepulverten Gewürze direkt im Wasserdampfstrome destilliert werden, oder die Gewürze werden zuvor mit Alkohol extrahiert und der alkoholische Auszug wird alsdann im Wasserdampfstrome destilliert.

Das wässerige Destillat, welches die ätherischen Öle suspendiert oder gelöst enthält, schüttelt man alsdann mit leicht siedenden Flüssigkeiten, wie Äther, Rhigolen, Pentan aus. Wesentliche Abweichungen zeigen die verschiedenen Verfahren zur quantitativen Bestimmung der ätherischen Öle nur bezüglich der Trennung der ätherischen Öle von den Ausschüttelungsflüssigkeiten. Gerade aber hierin bestehen die Schwierigkeiten einer exakten Bestimmung der ätherischen Öle.

Nach den Angaben von König[1]), Lenz[2]), Spaeth[3]) und nach den „Vereinbarungen"[4]) wird die ätherische Lösung freiwillig an der Luft verdunstet und der Rückstand alsdann im Exsikkator getrocknet.

Nach dem Schweizerischen Lebensmittelbuch vom Jahr 1906 (III. Abschnitt, II. Auflage, S. 43) destilliert man die getrocknete Ätherlösung im Wasserbade bei 35° ab, indem man einen getrockneten Luftstrom hindurchsaugt. Ist der Äther abdestilliert, so wird das Erwärmen unter Luftdurchleiten fortgesetzt und von 5 zu 5 Minuten gewogen, bis die Gewichtsabnahme konstant geworden ist.

Mann[5]) hingegen behauptet, daß es absolut unmöglich sei, selbst bei gewöhnlicher Lufttemperatur und unter Verwendung von offenen Gefäßen eine Trennung

---

[1]) J. König: Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe. Berlin 1889, 512.

[2]) Zeitschrift analyt. Chem. 1884, **23**, 193.

[3]) Diese Zeitschrift **1905**, **10**, 20.

[4]) „Vereinbarungen" **2**, 57.

[5]) Archiv der Pharmacie 1902, **240**, 155.

des ätherischen Öles von der Ausschüttelungsflüssigkeit zu erreichen, ohne daß dabei ein bedeutender Substanzverlust des ersteren stattfindet. Ebensowenig hat man bei diesem Verfahren einen Anhaltspunkt, um erkennen zu können, daß tatsächlich eine vollständige Verflüchtigung der Ausschüttelungsflüssigkeit eingetreten ist. Wägung bis zur Gewichtskonstanz ist unmöglich, da im Wägekasten selbst während des Wägens in offenen Schalen eine fortgesetzte Verdunstung der ätherischen Öle stattfindet.

Mann bringt daher die Ausschüttelungsflüssigkeit (Rhigolenlösung) in ein eigens zu dem Zweck konstruiertes, mit zwei eingeschliffenen Hähnen versehenes Wägekölbchen, saugt einen getrockneten Luftstrom hindurch, legt aber im Gegensatz zur Vorschrift des Schweizerischen Lebensmittelbuches Wert darauf, daß die Verdunstung des Rhigolens bei möglichst niedriger Temperatur vor sich geht. Indem die entweichenden Rhigolendämpfe in geeigneter Weise zur Entflammung gebracht werden, läßt sich nach Mann genau feststellen, wann die Verdunstung derselben beendet ist.

Mann bezeichnet sein Verfahren als exakt und empfiehlt es zur Bestimmung des ätherischen Öles in Gewürzen, Likören, Seifen und Parfümerien.

Das Mann'sche Verfahren ist bisher, soweit ich in Erfahrung bringen konnte, nur von Härtel und Will[1]) bei Gelegenheit der Untersuchung von Pfeffer nachgeprüft worden. Dieselben ersetzen das Rhigolen durch das käufliche Pentan. Nach den genannten Autoren hat sich das Verfahren bei der Bestimmung des ätherischen Öles in Pfeffer als brauchbar erwiesen.

Da die ätherischen Öle aber, wie oben bereits ausgeführt wurde, außerordentlich verschiedenartig zusammengesetzt sind und bezüglich ihrer Flüchtigkeit große Unterschiede zeigen, es mir aber darauf ankam, Klarheit darüber zu erlangen, ob das Verfahren auch bei allen ätherischen Ölen brauchbare Ergebnisse liefert, hielt ich es für erwünscht, dasselbe einer allgemeinen Nachprüfung zu unterziehen. Gleichzeitig stellte ich Versuche darüber an, inwieweit eine Trennung der ätherischen Öle von den Ausschüttelungsflüssigkeiten durch freiwilliges Verdunsten der letzteren an der Luft und Trocknen des Rückstandes im Vakuum möglich ist.

Die Auswahl der für meine Versuche bestimmten ätherischen Öle habe ich so getroffen, daß hierbei die wichtigsten, in den verschiedensten ätherischen Ölen vorkommenden, chemischen Verbindungsgruppen vertreten waren.

Ich wählte folgende ätherischen Öle und aromatischen Substanzen aus: Zimtaldehyd, Cassiaöl und Ceylonzimtöl, Eugenol, Nelkenöl und Pimentöl, Menthol und Pfefferminzöl, Carvon und Kümmelöl, Terpentinöl, Citronenöl, Eukalyptusöl, Ingweröl, Anisöl, Campher, Thymol, Benzaldehyd.

I.

Zunächst führte ich folgenden Versuch aus:

Von den genannten Ölen wurden in etwa 100 ccm fassende Bechergläser bestimmte Mengen abgewogen, in 30 ccm Äther gelöst und die Lösung an einem gleichmäßig temperierten Ort (etwa 18°) aufgestellt. War der Äther bis auf etwa 1—2 ccm freiwillig verdunstet, so wurde durch Drehen und Schwenken das Verdunsten beschleunigt. Auf diese Weise war es möglich, den Augenblick genau abzupassen, in dem vom Äther nichts mehr wahrzunehmen war.

Sehr leicht bewegliche ätherische Öle werden mit den Ätherdämpfen an den

[1]) Diese Zeitschrift 1907, 14, 571.

Gefäßwandungen emporgezogen, setzen sich an den Gefäßrändern fest und laufen nicht selten auch noch an den äußeren Wandungen herab. In den meisten Fällen läßt sich dies durch einen Zusatz von fettem Öl oder Paraffinöl vermeiden. Zur Sicherheit stellt man das Becherglas noch in eine mitgewogene Krystallisierschale.

War die Verdunstung des Äthers in der beschriebenen Weise beendet, so wurde das Gefäß, da es sich infolge der raschen Verdunstung des Äthers stark abgekühlt hatte, einige Minuten im Wägekasten temperiert und alsdann gewogen.

Eine zweite Wägung erfolgte nach ½-stündigem Stehen des Rückstandes im Schwefelsäure-Vakuumexsikkator, die 3. Wägung nach weiteren zwei Stunden. Eine 4. oder 5. Wägung wurde nach einer 24- bezw. 48-stündigen Aufbewahrung des Öles im Exsikkator ausgeführt.

Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

Bestimmung der ätherischen Öle durch freiwilliges Verdunstenlassen der Ätherlösung an der Luft und Trocknen des Rückstandes im Vakuumexsikkator.

No.	Bezeichnung der Substanz	Angewendete Substanzmenge	I. Wägung sofort nach Verdunsten des Äthers		II. Wägung nach ½-stündigem Stehen im Exsikkator		III. Wägung nach weiteren 2 Stunden		IV. Wägung nach weiteren 24 Stunden		V. Wägung nach 48 Stunden	
		g	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%
1	Eugenol	0,1676	0,1824	108,8	0,1746	104,2	0,1721	102,7	0,1661	99,1	0,1610	96,6
2	Nelkenöl	0,1492	0,1556	104,3	0,1486	99,6	0,1450	97,2	0,1420	95,2	0,1386	92,8
3	Pimentöl	0,1394	0,1434	102,9	0,1394	100,0	0,1356	97,3	0,1314	94,3	0,1282	91,9
4	Bayöl	0,1456	0,1370	94,1	0,1290	88,6	0,1240	85,2	0,1034	71,0	0,0944	64,9
5	Zimtaldehyd	0,1585	0,1585	100,0	0,1585	100,0	0,1577	99,5	0,1481	93,4	0,1451	91,6
6	Cassiaöl	0,1908	0,2040	106,9	0,1940	101,7	0,1908	100,0	0,1840	96,4	0,1810	94,8
7	Ceylonzimtöl	0,1700	0,1636	96,2	0,1600	94,1	0,1564	92,0	0,1456	85,7	0,1420	83,5
8	Anisöl	0,1574	0,1622	103,1	0,1554	98,7	0,1549	98,4	0,1524	96,8	0,1458	92,6
9	Kümmelöl	0,6262	0,5242	83,7	0,5197	83,0	0,5162	82,4	0,4874	77,8	0,4266	68,1
10	Carvon	0,1628	0,1648	101,2	0,1568	96,3	0,1548	95,1	0,1478	90,8	0,1348	82,9
11	Ingweröl	0,1784	0,1664	93,3	0,1649	92,4	0,1622	90,9	0,1498	83,9	0,1460	81,8
12	Pfefferminzöl	0,1440	0,1274	88,5	0,1208	83,8	0,1194	82,9	0,0964	66,9	0,0844	58,6
13	Menthol	0,1400	0,1330	95,0	0,1264	90,3	0,1244	88,9	0,1184	84,6	0,1084	77,4
14	Campher	0,3912	0,3836	98,0	0,3630	92,8	0,3472	88,8	0,2832	72,4	0,2316	59,2
15	Thymol	0,1148	0,1224	106,6	0,1100	95,8	0,1070	93,2	0,1050	91,4	0,1060	92,3
16	Eucalyptusöl	0,1346	0,1216	90,3	0,1060	78,8	0,0988	73,4	0,0478	35,5	0,0298	22,1
17	Terpentinöl	0,2254	0,1689	74,9	0,1558	69,1	0,1474	65,4	0,0734	32,5	0,0640	28,3
18	Citronenöl	0,1540	0,1278	83,0	0,1230	79,9	0,1196	77,7	0,0716	46,5	0,0434	28,2
19	Benzaldehyd	0,2158	0,2003	92,8	0,1758	81,2	0,1638	75,9	0,1158	53,7	0,0958	44,4

Aus dieser Zusammenstellung ist zunächst die außerordentlich verschieden große Flüchtigkeit der einzelnen ätherischen Öle zu ersehen. Besonders deutlich zeigen dies die Ergebnisse der 5. Wägung. Während z. B. vom Eugenol 96,6 % zurückerhalten werden konnten, waren es beim Eukalyptusöl nur noch 22,1 %.

Es war ferner zu beobachten, daß bei der 1. Wägung die Verdunstung des Äthers bei Eugenol, Nelkenöl, Pimentöl, Cassiaöl, Anisöl, Carvon und Thymol noch nicht vollständig erfolgt war, obwohl durch die Sinne Äther nicht mehr zu erkennen

war, während bei Bayöl, Ceylonzimtöl, Kümmelöl, Ingweröl, Pfefferminzöl, Menthol, Campher, Eukalyptusöl, Citronenöl, Terpentinöl und Benzaldehyd in derselben Zeit und unter ganz gleichen Bedingungen bereits Verluste an Öl eingetreten waren.

Bei der Durchmusterung der Werte, die nach $^1/_2$- bezw. zweistündigem Stehen im Vakuum erhalten wurden, zeigt es sich, daß bei Nelkenöl, Pimentöl, Cassiaöl und Ceylonzimtöl, Anisöl und Ingweröl die angewendeten Ölmengen nahezu quantitativ oder doch annähernd quantitativ zurückerhalten werden konnten.

Ob in dieser Zeit aus den genannten Ölen auch die letzten Ätherreste verschwunden waren, die Rückstände also tatsächlich nur aus ätherischem Öl bestanden, war durch Wägung nicht festzustellen. Zwar trat bei den relativ schwer flüchtigen ätherischen Ölen, wenn die Verdunstung des Äthers beendet war, bis zu einem gewissen Grade Gewichtskonstanz ein, sodaß bei Wägungen in ganz kurzen Zeitintervallen nur ganz geringe Gewichtsabnahmen festzustellen waren; eine absolute Gewichtskonstanz wurde aber bei keinem dieser ätherischen Öle erreicht, da gleichzeitig eine zwar geringe, aber fortgesetzte Verdunstung der betreffenden Öle stattfindet. Es kommt noch hinzu, daß die Ergebnisse auch noch durch äußere Einflüsse, wie erhöhte Lufttemperatur, Größe und Art der Verdunstungsgefäße und des Vakuums, Menge des ätherischen Öles und der Ausschüttelungsflüssigkeit beeinflußt werden.

Das Ergebnis meiner Versuche ist somit, daß es bei genauer Einhaltung der oben angeführten Vorschriften wohl möglich ist, nach diesem einfachen und schnell auszuführenden Verfahren die ätherischen Öle in Gewürzen wie Nelken, Zimt, Anis, Ingwer mit annähernder und für viele Zwecke genügender Genauigkeit zu bestimmen daß aber die Methode als eine exakte nicht bezeichnet werden kann.

Ganz unbefriedigende Ergebnisse wurden bei Versuchen mit Bayöl, Kümmelöl, Pfefferminzöl, Eukalyptusöl, Terpentinöl und Citronenöl erhalten. Bereits während des Verdunstens des Äthers waren beträchtliche Ölmengen verloren gegangen.

Es hat sich gezeigt, daß alle ätherischen Öle mit hohem Terpengehalt außerordentlich leicht flüchtig sind. Als Beispiel führe ich das Kümmelöl an. Reines Kümmelöl besteht aus Carvon, einem Keton, und Carven, einem Terpen, welches mit dem Limonen des Citronenöles identisch ist.

Durch Versuche habe ich festgestellt, daß Carvon nur wenig flüchtig ist, während beim Verdunsten einer ätherischen Lösung von reinem, also terpenhaltigem Kümmelöl große Ölverluste eingetreten waren.

II.

Der große Vorteil des Mann'schen Verfahrens besteht, wie bereits in der Einleitung angedeutet wurde, darin, daß der Augenblick, in dem die Verdunstung der Ausschüttelungsflüssigkeit (Rhigolen oder Pentan) beendet ist, genau festgestellt werden kann. Es geschieht dies in folgender Weise: Die Ausschüttelungsflüssigkeit, welche sich in einem besonders konstruierten Wägekölbchen [1]) befindet, wird durch Hindurchsaugen eines getrockneten Luftstromes zum Verdunsten gebracht. Die entweichenden Gase gelangen, nachdem sie ein als Vorlage dienendes Kölbchen, eine

[1]) Archiv der Pharmacie 1902, 240, 158.

zum Teil mit Wasser gefüllte Woulff'sche Flasche und eine in eine Platinspitze auslaufende Trockenröhre passiert haben, in eine nicht leuchtende Bunsen-Flamme, in welcher sie mit leuchtender Flamme verbrennen. Das Erlöschen der Rhigolenflamme zeigt alsdann an, daß die Verdunstung des Rhigolens im Wägekölbchen beendet ist.

Wie bereits von Will[1]) hervorgehoben wurde, erfordert die Regulierung des Wasserstandes in der Woulff'schen Flasche sehr große Aufmerksamkeit; ferner ist, da der Weg, den die Rhigolendämpfe vom Wägekölbchen bis zur Bunsen-Flamme zu nehmen haben, ein sehr großer ist, die rechtzeitige Entfernung der letzten Rhigolenmengen aus den verschiedenen Gefäßen mit Schwierigkeiten verknüpft.

Nach von mir ausgeführten Versuchen läßt sich das Verfahren vereinfachen, indem man einen getrockneten Luftstrom nicht hindurchsaugt, sondern hindurchdrückt. Die entweichenden Gase können alsdann direkt aus dem Wägekölbchen vermittels einer Platinspitze in die Bunsen-Flamme geleitet werden. Durch eine an der Luftzuleitung angebrachte Klemmschraube ist der Luftstrom mit Leichtigkeit regulierbar. Der Augenblick, in dem die letzten Spuren des verdunsteten Rhigolens das Wägegläschen verlassen haben, kann auf diese Weise sehr leicht festgestellt werden.

Da die zur Vergasung gebrachte Extraktionsflüssigkeit bei dieser Versuchsanordnung keine Wasserschicht zu passieren hat, so kann sowohl Rhigolen und Pentan, als auch Äther verwendet werden.

Die Kohlenwasserstoffe (Rhigolen) verbrennen mit stark leuchtender Flamme; nimmt jedoch bei fortschreitender Verdunstung die Menge der Kohlenwasserstoffe im Wägekölbchen ab, sodaß der entweichende Gasstrom stärker mit Luft gemischt ist, so verschwindet die leuchtende Flamme und es entsteht eine bläuliche, fast farblose Stichflamme. Die Verminderung der Leuchtkraft kann soweit gehen, daß die letzten entweichenden Gasreste schwierig zu erkennen sind.

Äther verbrennt mit nicht leuchtender Flamme; bei stärkerer Luftbeimischung ist die Ätherflamme nicht mehr erkennbar, sodaß der Augenblick, wo die letzten Ätherspuren aus dem Kölbchen verschwunden sind, durch die Flammenprobe nicht genau festgestellt werden kann.

Leitet man die Dämpfe organischer Halogenverbindungen wie Chloroform, Jodmethyl etc. über glühendes Kupfer, so entsteht eine intensive grüne Flammenfärbung. Diese außerordentlich deutliche und empfindliche Reaktion läßt sich auch bei der Bestimmung der ätherischen Öle verwerten, indem man die Ausschüttelungsflüssigkeit mit einer geeigneten Halogenverbindung versetzt und die entweichenden Verdunstungsgase gegen ein glühendes Kupferdrahtnetz leitet. Das Verschwinden der grünen Halogenflamme zeigt alsdann die Beendigung der Verdunstung an. Bedingung ist natürlich, daß die zugesetzte Halogenverbindung eine etwas geringere Verdunstungsgeschwindigkeit besitzt, als die verwendeten Ausschüttelungsflüssigkeiten, sodaß also, wenn das Erlöschen der Halogenflamme erfolgt, die letzten Spuren der ersteren bereits entwichen sind.

Nach eingehenden Versuchen erwies sich Isopropylchlorid, eine leicht bewegliche, leicht flüchtige, bei 36,5° siedende Flüssigkeit, als für diese Zwecke besonders geeignet und bin ich im Verlauf meiner Arbeit zu folgender Arbeitsweise gekommen:

---

[1]) Will, Über Pfefferanalysen. Inaugural-Dissertation Leipzig 1906, S. 57.

Die Ausschüttelungsflüssigkeit, welche die ätherischen Öle aus dem wässerigen Destillat aufgenommen hat, wird im Mann'schen Kölbchen mittels eines getrockneten Luftstromes, welcher durchgesaugt oder durchgedrückt (hindurchgeleitet) werden kann, soweit verdunstet, bis bei Verwendung von Kohlenwasserstoffen (Rhigolen, Pentan) nur noch eine kleine, nicht mehr leuchtende Stichflamme sichtbar ist, oder bei Verwendung von Äther die Flamme gerade verlöscht ist; man fügt alsdann einige Tropfen (4—6 Tropfen genügen) einer Lösung hinzu, die aus 5 ccm Isopropylchlorid und 95 ccm Pentan oder Rhigolen besteht, schließt die Hähne am Wägekölbchen auf einige Sekunden, damit die Isopropylchlorid-Pentandämpfe das Gefäß vollständig erfüllen können, läßt hierauf einen getrockneten Luftstrom hindurchstreichen, leitet die entweichenden Gase gegen ein zum schwachen Rotglühen erhitztes Kupferdrahtnetz und fährt mit dem Luftdurchleiten solange fort, bis die grüne Flammenfärbung verschwunden ist.

Ehe ich meine Versuche mit ätherischen Ölen ausführte, stellte ich zunächst einige Vorversuche mit nichtflüchtigem fettem Öl an. Zu diesem Zweck wurden abgewogene Mengen eines bei 100° getrockneten reinen Olivenöles in je 25 ccm Rhigolen (Pentan) oder Äther gelöst und die Verdunstung in der oben geschilderten Weise durchgeführt. Die Ergebnisse waren folgende:

Bei Anwendung von Rhigolen (Pentan)			Bei Anwendung von Äther		
Abgewogene Ölmenge g	Wiedergefundene Ölmenge g	Differenz g	Abgewogene Ölmenge g	Wiedergefundene Ölmenge g	Differenz g
0,2238	0,2248	+ 0,0010	0,3112	0,3118	+ 0,0006
1,9030	1,9050	+ 0,0020	1,1190	1,1220	+ 0,0030
0,9508	0,9516	+ 0,0008			

Die Versuche zeigen, daß nach den von mir angegebenen Vorschriften die Trennung der Extraktionsflüssigkeit (Lösungsmittel) sehr bequem und sicher bewirkt werden kann. Es empfiehlt sich, Ölmengen von unter 1 g anzuwenden, da größere Substanzmengen die letzten Reste des Lösungsmittels hartnäckig zurückhalten; um diese vollständig und schnell zu entfernen, war ein leichtes Anwärmen — (Eintauchen des Wägekölbchens in Wasser von etwa 40°) — notwendig, wodurch natürlich bei Anwesenheit leicht flüchtiger ätherischer Öle Substanzverluste entstehen können. Durch diese Versuche ist bewiesen worden, daß das Verfahren anwendbar ist, sowohl für Rhigolen (Pentan), als auch für Äther. Selbstverständlich muß der Äther oder die Ätherlösung wasserfrei sein.

Nach diesen Vorversuchen wurde nun das Verfahren an einer größeren Anzahl reiner ätherischer Öle und ähnlicher aromatischer Substanzen geprüft.

Mann[1]) hat die Brauchbarkeit desselben an Kümmelöl, Cassiaöl, Nelkenöl und Anisöl erprobt, indem er abgewogene Mengen der genannten Öle, mit je 20 g Cellulose gemischt, im Wasserdampfstrom destillierte, das Destillat mit Rhigolen ausschüttelte und in der Rhigolenlösung das Öl in der von ihm angegebenen Weise bestimmte.

[1]) Archiv der Pharmacie 1902, **240**, 158.

Nach den Mann'schen Versuchen beträgt bei einer durchschnittlichen Verwendung von 0,5225 g ätherischem Öl der Verlust 0,0137 g = 2,6 %. In einzelnen Fällen waren die Differenzen noch bedeutender. So betrug der Verlust bei

0,3984 g	Oleum Carvi:	0,0204 g	=	5,1 %
0,2553 „	„ „ :	0,0178 „	=	6,97 „
0,3100 „	„ Carioph.:	0,0330 „	=	10,7 „
0,1572 „	„ Cinnam.:	0,0174 „	=	11,1 „

„Dieser Verlust läßt sich", — nach Mann[1]) — „wohl nicht vermeiden und wird durch Verflüchtigung beim Destillieren und Abblasen, sowie durch Substanzverluste beim Arbeiten u. s. w. bedingt. Es ist vorteilhaft, die Menge des zu untersuchenden Gewürzes derart zu bemessen, daß man ca. 0,5 g ätherisches Öl zur Wägung bringt und zu dem gewogenen Quantum 0,0137 g als Korrektur hinzuaddiert. Man erhält dann bei der Berechnung des Prozentgehaltes ein der Wirklichkeit möglichst nahestehendes Resultat. Die Differenzen, die hierbei noch resultieren, sind derart minimale, daß sie für die Praxis ohne jede Bedeutung sind." . . . .

„Ich[2]) darf deshalb wohl die mir gestellte Aufgabe, eine neue brauchbare Methode zur quantitativen Bestimmung ätherischer Öle in Gewürzen auszuarbeiten, als gelöst betrachten."

Bei der Nachprüfung der Mann'schen Methode war zunächst in einwandfreier Weise festzustellen, ob die Isolierung der ätherischen Öle quantitativ möglich ist.

Da bei der Wasserdampfdestillation der mit den ätherischen Ölen getränkten Cellulose und beim Ausschütteln der Destillate ebenfalls Verluste an Öl eintreten können, so ist es bei der Mann'schen Versuchsanordnung nicht möglich, festzustellen, inwieweit die zum Teil nicht unbeträchtlichen Versuchsfehler — die Differenzen betrugen in einzelnen Fällen bei Mann doch über 10 % — beim Destillieren und Ausschütteln mit Rhigolen oder beim Absaugen der Ausschüttelungsflüssigkeit entstanden waren. Daher habe ich bei meinen Untersuchungen von einer Destillation der ätherischen Öle überhaupt abgesehen, zumal die Destillation einer mit ätherischem Öl imprägnierten Cellulose anders verlaufen muß, als die eines Gewürzes, in dem das ätherische Öl in den Zellen fest gebunden ist, ein derartiger Versuch also nicht der Wirklichkeit entsprechen würde.

Die Versuche wurden so ausgeführt, daß von den zu prüfenden ätherischen Ölen bestimmte Mengen im Mann'schen Wägekölbchen abgewogen und in 25 ccm Rhigolen (Pentan) oder Äther gelöst wurden. Die Verdunstung des Lösungsmittels geschah alsdann in der von mir beschriebenen Weise mittels eines trockenen Luftstromes und unter Zusatz von Isopropylchlorid.

Die Ergebnisse sind in den nachstehenden Tabellen II und III zusammengestellt.

---

[1]) Archiv der Pharmacie 1902, **240**, 159.

[2]) Daselbst S. 162.

Tabelle II.

Bestimmung des ätherischen Öles nach der abgeänderten Mann'schen Methode (Zusatz von Isopropylchlorid).

Bezeichnung der Substanz	a) Versuche mit Rhigolen (Pentan) als Lösungsmittel			b) Versuche mit Äther als Lösungsmittel		
	Abgewogen g	Wiedergefunden g	Differenz g	Abgewogen g	Wiedergefunden g	Differenz g
Zimtaldehyd	0,9508	0,9516	+0,0008	0,2942	0,2950	+0,0008
	0,1048	0,1052	+0,0004			
Cassia-Zimtöl	0,1834	0,1838	+0,0004	0,3210	0,3232	+0,0022
Ceylon-Zimtöl	0,1216	0,1208	—0,0008	0,4830	0,4802	—0,0028
	0,2940	0,2918	—0,0022	0,2854	0,2834	—0,0020
Eugenol	0,1848	0,1868	+0,0020	0,2848	0,2852	+0,0004
Nelkenöl	0,3064	0,3060	—0,0004	0,3564	0,3594	+0,0030
	0,5738	0,5742	+0,0004			
Pimentöl	0,1346	0,1372	+0,0026	0,1700	0,1716	+0,0016
Menthol	0,3350	0,3364	+0,0014	0,1746	0,1786	+0,0040
Pfefferminzöl	0,2874	0,2850	—0,0024	0,1534	0,1530	—0,0004
Anisöl	0,1526	0,1552	+0,0026	0,1626	0,1642	+0,0016
Carvon	0,1184	0,1220	+0,0036	0,1386	0,1386	± 0
Thymol	0,1484	0,1496	+0,0012	0,1620	0,1640	+0,0020
Ingweröl	0,3676	0,3656	—0,0020	0,3938	0,3936	—0,0002
	0,6652	0,6652	± 0			
Campher	0,3444	0,3440	—0,0004	0,2094	0,2084	—0,0010

Tabelle III.

Bestimmung des ätherischen Öles nach der abgeänderten Mann'schen Methode. (Zusatz von Isopropylchlorid.)

Bezeichnung des Öles	a) Versuche mit Rhigolen (Pentan) als Lösungsmittel				b) Versuche mit Äther als Lösungsmittel			
	Abgewogen	Wiedergefunden		Differenz	Abgewogen	Wiedergefunden		Differenz
		Geringe Mengen Pentan noch vorhanden	Pentan verdunstet			Geringe Mengen Äther noch vorhanden	Äther verdunstet	
	g	g	g	g	g	g	g	g
Kümmelöl	0,2642	0,2568	0,2352	—0,0290	0,4378	0,4332	0,4162	—0,0216
	0,5098	0,4854	0,4616	—0,0482				
Citronenöl	0,2742	0,2452	—	—0,0290	0,4326	0,3980	—	—0,0346
Eukalyptusöl	0,3354	0,2760	—	—0,0594	0,2338	0,2260	0,1940	—0,0398
	0,4379	0,3997	—	—0,0382				
Terpentinöl	0,7490	0,6610	0,6566	—0,0492	0,6250	0,5972	0,5362	—0,0888
	0,2948	0,2574	0,2294	—0,0465				

Das Ergebnis dieser Versuche ist, daß die Methode nicht, wie Mann annimmt, ohne weiteres für alle ätherischen Öle anwendbar ist.

Tabelle II enthält diejenigen Öle, bei denen eine quantitative Bestimmung durchgeführt werden konnte, während eine solche bei den ätherischen Ölen der

Tabelle III infolge ihres hohen Gehaltes an leichtflüchtigen Bestandteilen in exakter Weise nicht möglich war.

Ich wende mich zunächst zu den ätherischen Ölen der Tabelle II.

Der Hauptbestandteil der Zimtöle ist der Zimtaldehyd. Es sind hiervon im Cassiaöl bis zu 90 %, im Ceylonzimtöl bis zu 74 % enthalten. Der Zimtaldehyd, eine dickölige, schwach gelb gefärbte, in Petroläther, Rhigolen und Pentan ziemlich schwer lösliche, mit Äther in jedem Verhältnis mischbare Flüssigkeit, ist verhältnismäßig wenig flüchtig. Bei seiner Isolierung aus einer Auflösung in Äther oder Rhigolen (Pentan) wurden stets geringe +-Differenzen, im Höchstfalle 0,8 mg, erhalten.

Die Bestimmung des Cassiaöles war in exakter Weise durchführbar. Wie beim Zimtaldehyd wurden auch bei diesem Öl stets + - Differenzen erhalten. Viel verwickelter als das Cassiaöl ist das Ceylonzimtöl zusammengesetzt. Außer Zimtaldehyd (bis zu 74 %) und Eugenol (bis zu 8 %) sind darin noch 12 weitere Bestandteile gefunden worden. Zum Teil sind es gleichfalls schwerflüchtige, hochsiedende Verbindungen; es befinden sich darunter aber auch geringe Mengen leichtflüchtiger Substanzen, wie Pinen, Phellandren, Benzaldehyd.

Bei der Bestimmung des Ceylonzimtöles waren zwar stets geringe —-Differenzen zu beobachten; die Ergebnisse können aber auch bei diesem Öl als durchaus befriedigend bezeichnet werden, da die Verluste stets weniger als 1 % betrugen.

Das Gleiche gilt von Ingweröl und Pfefferminzöl. Die Hauptmenge des Ingweröles besteht aus hochsiedenden, schwerflüchtigen Verbindungen. Von den Bestandteilen sind bis jetzt bekannt: Zingiberen, Citral, Borneol, Phellandren und Camphen.

Die Zusammensetzung des Pfefferminzöles ist je nach der Herkunft eine außerordentlich wechselnde, wie schon die optische Drehung der Öle zeigt. Während z. B. französische Pfefferminzöle ein optisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -6^0$ besaßen, zeigte ein japanisches Öl ein solches von -42^0.

Die wichtigsten Bestandteile sind Menthol und Menthon; außerdem sind in Pfefferminzölen noch 15 [1]) weitere chemische Verbindungen nachgewiesen worden, darunter solche von großer Flüchtigkeit. So konnten Acetaldehyd, allerdings nur in Mengen von 0,044 %, ferner Amylalkohol, Essigsäure, Isovaleriansäure, Isovaleraldehyd, Pinen und Limonen darin festgestellt werden. Je nach dem Gehalt an solchen leichtflüchtigen Bestandteilen wird sich die quantitative Bestimmung des Pfefferminzöles in bald mehr, bald weniger befriedigender Weise bewerkstelligen lassen, da ja natürlich solche Verbindungen, wie Acetaldehyd bereits beim Absaugen des Pentans oder Äthers ebenfalls vollkommen zum Verdunsten gebracht werden.

Ich verwendete zu meinen Versuchen ein englisches Pfefferminzöl. Die Verluste betrugen im Höchstfalle 2,4 mg, d. h. noch nicht 1 %.

Eugenol findet sich zu etwa 80 % im Nelkenöl und zu etwa 78 % im Pimentöl; es ist somit der Hauptbestandteil dieser Öle. Es ist eine hochsiedende (Sdp. 252⁰), wenig flüchtige Flüssigkeit.

Anisöl besteht bis zu 90 % aus dem bei gewöhnlicher Zimmertemperatur festen, bei 233⁰ siedenden Anethol; nur im Vorlauf des Anisöles wurden geringe Mengen leicht siedender Substanzen, wie Acetaldehyd und Terpene, gefunden.

Carvon, der wertvolle Bestandteil des Kümmelöles, das Oleum carvi des deutschen

[1]) Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Öle. Berlin 1899. S. 842.

Arzneibuches, besitzt ebenfalls eine nur geringe Flüchtigkeit. Die quantitative Bestimmung der 4 Öle Nelken-, Piment-, Anisöl und Carvon war daher ohne Schwierigkeiten in exakter Weise durchführbar; es waren stets nur geringe Differenzen nachweisbar.

Das Mann'sche Verfahren, in der von mir abgeänderten Form, hat sich somit bei der quantitativen Bestimmung der bisher besprochenen ätherischen Öle als sehr brauchbar erwiesen. Bei Verwendung von 25 ccm Äther oder Rhigolen (Pentan) als Lösungsmittel der Öle beanspruchte eine Bestimmung durchschnittlich 3 Stunden.

Es sei noch gestattet, mit wenigen Worten auf einige Einzelheiten bei der Ausführung der Bestimmung einzugehen: Die Verdunstung des Lösungsmittels (auch Ausschüttelungs- oder Extraktionsflüssigkeit) kann, ohne daß hierbei Verluste an ätherischem Öl zu befürchten sind, bewirkt werden, indem man zunächst einen kräftigen, aber regelmäßigen, trockenen Luftstrom durch den Apparat hindurchschickt. Ist die Hauptmenge des Lösungsmittels verdunstet und hat man einige Tropfen der Isopropylchloridlösung zugegeben, so ist die Luftzuleitung so zu regulieren, daß mit Abnahme der Stärke der grünen Flammenfärbung auch die Luftzufuhr vermindert wird.

Sobald die grüne Flammenfärbung verschwunden und nur noch eine schwache grüne Stichflamme zu bemerken ist, schließt man von Zeit zu Zeit die Hähne am Wägekölbchen. Sobald beim Wiederöffnen nur ein leichtes, rasch verschwindendes grünes Aufflackern erfolgt, ist die Bestimmung als beendet anzusehen. Durch zahlreiche Versuche habe ich festgestellt, daß bei dieser Arbeitsweise höchstens Spuren des Lösungsmittels im Wägekölbchen verbleiben.

Das Kupferdrahtnetz (etwa 5 cm lang und 3 cm breit) wird durch eine kleine nicht leuchtende Bunsen-Flamme zur ganz schwachen Rotglut erhitzt. Die Platinspitze wird dem Kupfernetz bis auf etwa 1 cm genähert, darf aber mit der Gasflamme nicht in Berührung kommen.

Sehr gute Dienste hat das so abgeänderte Verfahren auch bei der Bestimmung des Menthols, Thymols und Camphers (Laurineencampher) geleistet.

Bei Versuchen mit diesen aromatischen, aber nicht öligen, sondern festen, gut krystallisierenden Substanzen hat sich gezeigt, daß man mit der einfachen Flammenprobe — Erlöschen der Rhigolenflamme —, wie sie Mann angibt, nicht auskommt vielmehr konnte ich nachweisen, daß in dem Augenblick, wo die Pentanflamme nicht mehr zu erkennen war, doch noch 20—30 mg, in einzelnen Fällen sogar noch mehr Pentan im Wägekölbchen zurückgeblieben waren.

Campher sublimiert beim Verdunsten der Lösungsmittel und setzt sich an den Gefäßwandungen als Krystallkruste ab. Thymol und Menthol hingegen bleiben bis zuletzt gelöst und erstarren erst in dem Augenblick, wo die letzten Reste des Lösungsmittels verschwunden sind, als Krystallmasse. Es ist darauf zu achten, daß die zur Wägung zu bringende Substanzmenge nicht viel über 0,5 g beträgt, damit die Krystallmasse nur als dünner Überzug den Boden und die Wände des Wägeglases bedeckt.

Das Durchleiten von Luft ist solange fortzusetzen, bis auch nach wiederholtem Schließen und Öffnen der Hähne keine grüne Flammenfärbung mehr sichtbar wird. Die letzten Reste des Lösungsmittels werden sehr hartnäckig von den auskrystallisierenden Substanzen zurückgehalten. Durch gelindes Anwärmen des geschlossenen Kölbchens — Eintauchen in Wasser von etwa 40° — kann, ohne daß Substanzverluste zu befürchten sind, die Verdunstung auch dieser letzten Reste herbeigeführt werden.

III.

Im Nachstehenden habe ich noch auf die Untersuchungsergebnisse bei denjenigen Ölen einzugehen, bei welchen auch mit dem von mir verbesserten und mit Erfolg bei einer Reihe ätherischer Öle und aromatischer Substanzen angewendeten Verfahren keine günstigen Ergebnisse zu erzielen waren. Es sind dies die 4 ätherischen Öle der Tabelle III: Kümmelöl, Citronenöl, Eukalyptusöl und Terpentinöl. Diese vier Öle zeichnen sich durch einen hohen Terpengehalt aus.

Die wichtigsten Bestandteile des Kümmelöles sind: 1. Carven ($C_{10}H_{16}$), ein Terpen, welches mit dem Limonen identisch ist, 2. Carvon ($C_{10}H_{14}O$), ein ketonartiger Körper vom Siedepunkt 230°; er ist in gutem Kümmelöl bis zu 50—60 % enthalten, 3. geringe Mengen Bihydrocarvon, Bihydrocarveol und eine narkotisch riechende Base[1]).

Das Citronenöl besteht zu 9/10 aus Kohlenwasserstoffen (Terpenen) und zwar aus Limonen, Phellandren und Pinen; Limonen nimmt die erste Stelle ein. Der für den Geruch wichtigste Bestandteil ist das Citral ($C_{10}H_{16}O$), Siedepunkt 228—229°, ein olefinischer Terpenaldehyd. In gutem Öl sind hiervon 7—10 % enthalten; ferner enthält das Öl Citronellal, Geraniol, Geranylacetat, Anthranylsäuremethylester, Octyl- und Nonylaldehyd, Citrapten und ein Harz[2]).

Die Hauptbestandteile des Eukalyptusöles sind: Terpene (Pinen, Phellandren) und Eukalyptol (Cineol). Terpentinöl besteht fast ausschließlich aus Terpenen.

Durch Versuche hatte ich festgestellt (Tabelle II), daß Carvon in exakter Weise nach der Methode bestimmbar ist, während aus den Ergebnissen der Tabelle III hervorgeht, daß bei reinem Kümmelöl Verluste von mehr als 10 % eingetreten waren. Der Grund hierfür ist in dem hohen Terpengehalt des reinen Kümmelöles zu suchen.

Es hat sich gezeigt, wie auch Tabelle III lehrt, daß bei den vier Ölen eine reichliche Verdunstung von Ölbestandteilen bereits erfolgte, ehe noch das Lösungsmittel vollständig abgesaugt worden war.

Aus diesem Grunde kann von einer exakten quantitativen Bestimmung dieser Öle nach dem beschriebenen Verfahren nicht die Rede sein.

Mann schlägt vor auf je 0,5 g ätherisches Öl, das zur Wägung gebracht wird, 0,0137 g als Korrektur hinzuzuaddieren. Nach meinen Untersuchungen ist die quantitative Bestimmung einer großen Anzahl ätherischer Öle (vergl. Tabelle II), auch ohne diese Korrektur sehr wohl möglich, bei solchen Ölen aber, die einen hohen Gehalt an sehr leicht flüchtigen Bestandteilen (Öle der Tabelle III), enthalten, kann die Bestimmung nach dem Mann'schen Verfahren auch mit Zuhilfenahme eines Korrektionsfaktors zu einem befriedigenden Ergebnisse nicht führen.

Es wird daher zu prüfen sein, ob sich vielleicht nach der von Neumann Wender und Gregor[3]) für Gewürze und Essenzen ausgearbeiteten volumetrischen Bestimmung der ätherischen Öle, oder nach dem kryoskopischen Verfahren von E. Beckmann[4]) günstigere Ergebnisse erzielen lassen, als nach dem gewichtsanalytischen Verfahren.

Meine Untersuchungen, über die ich im Vorstehenden berichtet habe, wurden

[1]) Berichte von Schimmel & Co., 1905 (April) 51.
[2]) Berichte von Schimmel & Co., 1902 (April) 23.
[3]) Diese Zeitschrift 1900, 3, 456 u. 1901, 4, 43.
[4]) Archiv der Pharmacie 1907, 245, 211—234.

ausschließlich mit reinen ätherischen Ölen ausgeführt. Ich beabsichtige aber später auch noch über die Bestimmung des ätherischen Öles in den Gewürzen selbst zu berichten.

In der Arzneikunde und im gewerblichen Leben werden mehr und mehr die ätherischen Öle durch die reinen, den Arznei- und Gewürzwert derselben bedingenden, Bestandteile ersetzt. So versteht das deutsche Arzneibuch unter Oleum anisi, Oleum carvi und Oleum caryophylli die Körper Anethol, Carvon und Eugenol. Auch bei der Untersuchung der Gewürze wird in vielen Fällen größerer Wert auf die Bestimmung der wertvollen Gewürzbestandteile, als auf die Ermittelung der Gesamtmenge an ätherischem Öle zu legen sein. Auch wird vielleicht in einzelnen Fällen die quantitative Bestimmung des einen wertvollen, das Aroma des Öles bedingenden Bestandteiles leichter ausführbar sein, als die Bestimmung der gesamten ätherischen Öle.

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen sind, kurz zusammengefaßt, folgende:

Nach der Vorschrift der „Vereinbarungen" ist die Bestimmung des ätherischen Öles in exakter Weise nicht möglich, da der Augenblick, in dem die Verdunstung des Lösungsmittels beendet ist, nicht genau festgestellt werden kann.

Eine quantitative Trennung des ätherischen Öles von der Ausschüttelungsflüssigkeit gelingt aber in folgender Weise: Man bringt das in Äther, Rhigolen oder Pentan gelöste ätherische Öl in ein Mann'sches Wägekölbchen, verdunstet die Hauptmenge des Lösungsmittels, indem man einen getrockneten Luftstrom hindurchschickt, setzt alsdann eine geeignete Menge Isopropylchlorid hinzu, läßt die entweichenden Verdunstungsgase gegen ein erhitztes Kupferdrahtnetz strömen und fährt mit der Luftzufuhr solange fort, bis die grüne Halogenkupferflamme verschwunden ist.

Nach diesem Verfahren konnte die quantitative Bestimmung von Zimtaldehyd, Cassiaöl, Ceylonzimtöl, Eugenol, Nelkenöl und Pimentöl, Menthol und Pfefferminzöl, Anisöl, Carvon (Ol. carvi des deutschen Arzneibuches), Thymol, Ingweröl und Campher in exakter Weise durchgeführt werden.

Dagegen war die Bestimmung von Kümmelöl, Citronenöl, Eukalyptusöl und Terpentinöl in befriedigender Weise nicht möglich, da diese vier Öle einen hohen Gehalt an leichtflüchtigen Verbindungen (Terpene) enthalten, welche sich bereits zum Teil beim Verdunsten des Lösungsmittels mit verflüchtigen.

Über polarimetrische Stärkebestimmung.

Von

C. J. Lintner in München.

Vor einiger Zeit habe ich in dieser Zeitschrift[1]) ein polarimetrisches Verfahren zur Bestimmung der Stärke beschrieben, welches uns an der Wissenschaftlichen Station für Brauerei in München bei der Untersuchung von Braugersten gute Dienste geleistet hat. Wir bedienten uns damals der konzentrierten Salzsäure, um die Stärke

[1]) Diese Zeitschrift 1907, 14, 205.

in Lösung zu bringen. Nun läßt sich nicht leugnen, daß das Arbeiten mit dieser Säure wegen ihrer Flüchtigkeit mancherlei Unzuträglichkeiten mit sich bringt, welche namentlich bei Massenanalysen sich fühlbar machen.

Mein Mitarbeiter an der hiesigen Station, Herr Dr. O. Wenglein[1]), versuchte daher die Salzsäure durch Schwefelsäure zu ersetzen und es ist ihm denn auch gelungen, Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen man bei der Untersuchung von Gersten übereinstimmende Werte erhält. Die Drehung war aber stets niedriger als bei der Lösung der Stärke mit Salzsäure. Es hat sich nun gezeigt, daß auch die reine Gerstenstärke in der schwefelsauren Lösung niedriger drehte, und zwar wurde das spezifische Drehungsvermögen der trockenen Stärkesubstanz zu 191,7° gefunden.

Legte man dieses Drehungsvermögen der Bestimmung des Stärkegehaltes zugrunde, so wurden bei der Lösung der Stärke mit Schwefelsäure und bei der mit Salzsäure gut übereinstimmende Werte erhalten. Wir tragen daher nunmehr keine Bedenken, die Salzsäure durch Schwefelsäure zu ersetzen. Die Ausführung des Verfahrens gestaltet sich dann folgendermaßen:

2,5 g der feingemahlenen Gerste werden in einer glasierten Reibschale mit 10 ccm Wasser und darauf mit 20 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,70 — entsprechend 77 Gew.-% — verrieben und 10—25 Minuten stehen gelassen; dann wird unter Anwendung eines Gummiwischers mit verdünnter Schwefelsäure 1 : 3 in ein 100 ccm-Kölbchen gespült, 5 ccm einer 8 %-igen Phosphorwolframsäurelösung zugesetzt, zu 100 ccm aufgefüllt und filtriert. Das Filtrat ist völlig klar und bei Anwendung der angegebenen Menge von Phosphorwolframsäurelösung sehr schwach gefärbt, sodaß es sich leicht polarisieren läßt. Mit 4%-iger Phosphorwolframsäurelösung, wie sie bei der Salzsäure angewendet wurde, ist das Filtrat stärker gefärbt. Die Phosphorwolframsäure wirkt nicht nur als Klär-, sondern auch als ausgezeichnetes Entfärbungsmittel.

Das niedrigere spezifische Drehungsvermögen, welches man bei der Lösung der Gerstenstärke mit Schwefelsäure erhält, dürfte auf einen geringfügigen Abbau der Stärke infolge der stärkeren Erwärmung zurückzuführen sein. Wenn man stets unter den gleichen Bedingungen arbeitet, so vollzieht sich dieser Abbau aber offenbar in so engen Grenzen, daß keine nennenswerten Differenzen entstehen. Bemerkenswert ist ferner die große Beständigkeit, welche die zu 100 ccm aufgefüllte schwefelsaure Lösung oder das Filtrat aufweisen. Wiederholt wurde beobachtet, daß selbst nach 30 Stunden noch keine wesentliche Abnahme der Drehung eingetreten war.

Allerdings scheinen durch die Lösung mit Schwefelsäure bei verschiedenen Stärkearten sich größere Unterschiede in der spezifischen Drehung zu ergeben als durch die mit Salzsäure, sodaß man für jede Stärkeart das spezifische Drehungsvermögen ermitteln muß, während man für Salzsäure sich des Mittelwertes von $[\alpha]_D = 202^0$ bedienen kann.

Es dürfte sich daher empfehlen, in Laboratorien, in welchen Stärkebestimmungen nur vereinzelt und mit sehr verschiedenartigem stärkehaltigem Material vorkommen, wie gerade in den Laboratorien für Nahrungsmitteluntersuchung, die Salzsäure und das mittlere Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 202^0$ für alle Fälle beizubehalten.

Das Anreiben des stärkehaltigen Materials in der Reibschale mit Schwefelsäure oder Salzsäure ist auch noch eine kleine Unbequemlichkeit, welche sich voraussichtlich beseitigen lassen wird. Einige Versuche, welche allerdings noch weiter fortzusetzen sind, haben gezeigt, daß man die Stärke im Kölbchen ohne Knöllchenbildung zur

[1]) Zeitschr. f. d. gesamte Brauwesen 1908, **31**, 53.

Lösung bringen kann, wenn man zuerst 5 ccm Wasser oder bei manchen Substanzen, wie bei Weizenmehl 5 ccm 90%-igen Alkohol in das Kölbchen bringt, dann die Substanz hinzufügt, mit 5 ccm Wasser nachspült und nun vor dem Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure zur Herstellung einer homogenen Mischung tüchtig umschüttelt. Die Erwärmung ist aber im Kölbchen größer als in der Reibschale. Infolgedessen geht die Drehung etwas zurück. Dasselbe ist übrigens auch der Fall, wenn man statt in einer Reibschale das Anreiben mit der Säure in einer Abdampfschale vornimmt.

Wenn man nun in 1—1½ Minuten nach Zusatz der Schwefelsäure durch Einstellen des Kölbchens in kaltes Wasser kühlt, so erhält man die gleichen Werte wie in der Reibschale, kühlt man schon früher, so werden sie höher und man erzielt mit reiner Gerstenstärke Werte für das spezifische Drehungsvermögen, welche sich den mit Salzsäure erhaltenen nähern.

In neuester Zeit sind auch von anderer Seite Vorschläge zur polarimetrischen Bestimmung der Stärke gemacht worden, die hier kurz erwähnt werden sollen.

Ewers hat ein Verfahren beschrieben, bei welchem die Stärke in der Wärme durch verdünnte Salzsäure in Lösung gebracht wird, während gleichzeitig ein wässeriger Auszug aus dem stärkehaltigen Material bereitet und dessen Drehung berücksichtigt werden sollte, in der Annahme, daß die Drehung der wasserlöslichen Bestandteile nicht vernachlässigt werden dürfe. Allein letzteres trifft nicht zu. Das Weizenmehl, um welches es sich zunächst handelte, enthält wie die Getreidemehle überhaupt, nur eine geringe Menge direkt ohne enzymatische Einwirkung löslicher Kohlenhydrate und diese üben teils an sich, teils infolge einer Inversion bei der Lösung der Stärke einen nennenswerten Einfluß auf die Drehung nicht aus.

Ewers[1]) hat denn auch neuerdings den sog. blinden Versuch bei der Analyse von Gerste fallen gelassen.

Wenn neben Stärke in erheblicher Menge Zucker vorhanden ist, wie beispielsweise in Kindermehlen, dann muß man diesen selbstverständlich vor der Polarisation der Stärke entfernen. Sofern das Material stärkelösende und verzuckernde Enzyme enthält, sind diese vor der Extraktion des Zuckers durch Kochen mit 90%-igem Alkohol unwirksam zu machen.

Ein anderes Verfahren zur polarimetrischen Bestimmung der Stärke ist ferner von Biourge[2]) angegeben worden. Um die Stärke in Lösung zu bringen, wird das fein zerkleinerte Material eine Stunde unter dem Druck von einer Atmosphäre mit 2—3%-iger Trichloressigsäure in einer Druckflasche oder im Dampftopf erhitzt. Die Trichloressigsäure wird dabei zu Chloroform und Kohlendioxyd zersetzt. Es ist uns nicht gelungen, nach diesem Verfahren befriedigende Ergebnisse zu erzielen.

Endlich ist noch ein Verfahren zu erwähnen, welches von E. Parow und Fr. Neumann[3]) empfohlen wird. Es beruht darauf, daß die Stärke durch kochsalzhaltige Salzsäure beim Erhitzen im Wasserbade zu Glykose hydrolysiert und die Zuckerlösung polarisiert wird. Da durch die Einwirkung der Salzsäure in der Hitze die Polysaccharide, welche die Stärke in den Cerealien begleiten, ebenfalls in Glykose und Zuckerarten, deren Drehungsvermögen von dem der Glykose wenig abweicht,

---

[1]) Zeitschr. f. d. gesamte Brauwesen 1908, **31**, 250.
[2]) Bulletin de Brasserie, 1908, Januar.
[3]) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1907, **30**, 561.

gespalten werden, so ergeben sich bei diesem Verfahren ähnliche Stärkewerte wie bei den Reduktionsmethoden, d. h. sie fallen mehr oder weniger zu hoch aus. Für die Bestimmung der Stärke in Cerealien eignet sich das Verfahren also nicht, wohl aber kann es für die Untersuchung von Handelsstärke in Betracht kommen.

Nach unseren bisherigen Erfahrungen ist die polarimetrische Bestimmung der Stärke durch Lösen in Salzsäure oder Schwefelsäure in der Kälte immer noch am einfachsten und zuverlässigsten. Löst man unter Erhitzen, so ist selbst bei Anwendung stark verdünnter Säure die Grenze zwischen der Hydrolyse zu löslicher Stärke und zu weniger als diese drehenden Abbauprodukten schwieriger festzuhalten als bei gewöhnlicher Temperatur und Anwendung konzentrierter Säure.

Endlich wird man nicht umhin können, zu verlangen, daß die bei verschiedenen Verfahren erhaltenen Stärkewerte innerhalb gewisser Fehlergrenzen (etwa 0,5%) übereinstimmen.

Unsere polarimetrische Stärkebestimmung führt bei der Untersuchung von Cerealien, wie Belschner gezeigt hat, zu dem gleichen Ergebnis, wie die früher von mir angegebene kombinierte „Stärke-Pentosan-Methode“[1]. So ergab sich beispielsweise nach dem polarimetrischen Verfahren der Stärkegehalt einer Gerste zu 56,17% und nach der kombinierten Methode zu 56,33%, berechnet auf lufttrockene Substanz.

Da nun anzunehmen ist, daß diese Werte nicht erheblich von dem wahren Stärkegehalt abweichen, so wird man sie gewissermaßen als maßgebend ansehen und eben fordern dürfen, daß, soweit es sich um die Untersuchung von Cerealien handelt, andere Methoden annähernd dasselbe ergeben sollen.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1900, 13, 1074.

Über eine erweiterte Anwendung der Präcipitatreaktion.

Von

Dr. J. Fiehe.

Mitteilung aus dem Institut für Hygiene und Bakteriologie an der Universität Straßburg. (Direktor: Professor Dr. Forster.)

Im 13. Bande dieser Zeitschrift[1]) veröffentlichte ich eine kurze Abhandlung, in welcher ich meine Erfahrungen über den biologischen Nachweis von Pferdefleisch bekannt gab und die Anwendung dieses neuen Untersuchungsverfahrens empfahl. Seiner praktischen Einführung stellten sich zahlreiche Hindernisse entgegen. Vor allem war die Herstellung des erforderlichen Antiserums für die Untersuchungsämter mit verhältnismäßig großen Schwierigkeiten verknüpft. Aus diesem Grunde forderte ich damals auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Forster die Seruminstitute auf, Pferdeantiserum in den Handel zu bringen. Dieser Aufforderung ist auf weiteres, dankenswertes Bemühen von seiten des Nahrungsmitteluntersuchungsamtes der Landwirtschaftskammer der Provinz Brandenburg (Direktor: Dr. E. Baier) die Rotlauf-

[1]) Diese Zeitschrift 1907, 13, 744.

Impfanstalt der genannten Kammer nachgekommen. Diese Neuerung dürfte zur Folge haben, daß das biologische Verfahren sich auch in den Kreisen der Nahrungsmittelchemiker weitere Freunde erwirbt.

Die Ausführung der Versuche wurde von mir seinerzeit sehr eingehend beschrieben, und hat sich das Verfahren nach jeder Richtung hin gut bewährt. Baier und Reuchlin[1]) unterzogen meine Angaben einer Nachprüfung und bestätigten dieselben in allen wesentlichen Punkten. Auf einige praktische Handgriffe und Vereinfachungen, sowie auf eine erweiterte Anwendung der Präcipitatreaktion möchte ich heute aufmerksam machen.

Das Pferdeantiserum muß klar und steril sein; nur so ist es haltbar und für Untersuchungszwecke geeignet. Beim Aufbewahren setzt nun aber auch anfänglich völlig klares Serum ab und ist eine sterile Filtration unbedingt erforderlich. Eine ausgeglühte Kieselguhrkerze oder Tonfilter sind bei geringen Serummengen wegen der zu großen Verluste nicht gut zu verwenden, weshalb man sich in einfacher Weise eines Filterchens Nr. 602 von Schleicher und Schüll bedienen kann. Ein kleiner Reagiercylinder mit aufgesetztem Trichter und Filter wird sterilisiert; der Trichter wird hierbei in geeigneter Weise mit Filtrierpapier bedeckt. Vor dem Gebrauche kann das Filterchen nötigenfalls noch mit einigen Tropfen physiologischer Kochsalzlösung befeuchtet werden. Zur Konservierung des Antiserums verwendete ich zu Anfang meiner Versuche einen geringen Zusatz von Phenol; neuerdings bewahre ich das Antiserum ohne jegliches Konservierungsmittel in zugeschmolzenen Röhrchen (Fig. 14) im Eisschrank auf. Erforderlich ist, das Serum in der den Bakteriologen bekannten Weise durch ein steriles Tonfilter zu pressen. Das Einfüllen des Serums in die kleinen Röhrchen geschieht durch Saugen bei c. Eine Glasröhre, welche etwa 1 ccm faßt, wird an beiden Enden in Kapillaren ausgezogen und nach der Füllung bei a und b zugeschmolzen.

Hat man zahlreiche Versuche auszuführen, so kann man sich zur Aufbewahrung des Serums zweckmäßig eines etwa 10 ccm fassenden Reagensröhrchens (Fig. 15) bedienen, welches in zwei Drittel Höhe einen U-förmig gebogenen Seitenarm besitzt. Der Seitenarm wird mit Chloroform gefüllt und verschlossen. Es steht das Serum so immer unter Chloroformdampf und bleibt lange steril. Eine Entnahme darf natürlich nur mit steriler Pipette erfolgen. Die obere Öffnung des Gläschens wird mit Wattebausch und Gummikappe verschlossen.

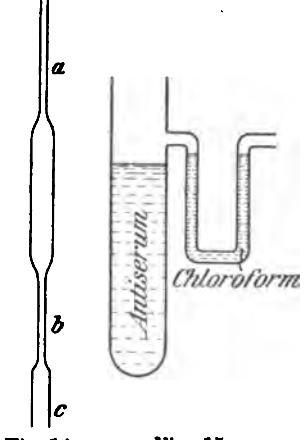


Fig. 14. Fig. 15.

Zur Ausführung der Präcipitatreaktion ist erforderlich, das Serum möglichst ohne Verlust in die kleinen Reagiercylinder (9 cm lang und 4 mm weit) zu bringen. Man bedient sich hierzu einer Kapillarpipette, welche oben einen Gummiballon trägt (Pasteur'sche Kapillarpipette). Mit ihrer Hilfe kann man die kleinen Cylinder ganz nach Belieben beschicken, ohne den oberen Teil der Wandung zu benetzen. Diese Art der Einfüllung ist wichtig für den klaren und deutlichen Ausfall der Reaktion. In allen Fällen ist die Überschichtungsmethode, welche sich sehr gut bewährt hat,

[1]) Diese Zeitschrift 1908, 15, 513.

zu empfehlen. Ich schrieb in meiner letzten Arbeit Seite 750 wörtlich: „Es ist zweckmäßig, zunächst das spezifisch schwerere Antiserum in die Röhrchen zu füllen und dann den Fleischauszug zu überschichten". Die Angaben von Baier und Reuchlin, welche sagen, daß ich die Überschichtungsmethode nicht anwende, sondern ein Verfahren, welches sie in Gegensatz stellen zur Überschichtung, beruhen offenbar auf einem Mißverständnis. Die Überschichtungsmethode mit Ringbildung wird im hiesigen Institute bei den Präcipitatreaktionen seit Jahren regelmäßig angewendet.

Die Fleischauszüge werden zweckmäßig auf folgende einfache Weise hergestellt: Das fein gehackte Fleisch, Wurst etc. wird mit einigen Tropfen Chloroform befeuchtet und dann mit physiologischer Kochsalzlösung kräftig durchgeschüttelt. Schon nach 10 bis 20 Minuten ist eine genügende Menge Eiweiß in Lösung gegangen und kann die Filtration bis zur vollkommenen Klärung erfolgen. Der Chloroformzusatz bewirkt nicht nur eine schnellere Lösung der Eiweißstoffe, sondern er wirkt außerdem entwickelungshemmend auf Mikroorganismen und verhindert so eine nachträgliche Trübung der Fleischauszüge durch Bakterien. Die Überschichtung der Auszüge über Pferdeantiserum geschieht ebenfalls mittels der Pasteur'schen Kapillarpipette, welche eine genaue und bequeme Regulierung der Ausflußmengen gestattet. Brutschranktemperatur (38°) ist bei Einwirkung von Antiserum auf Fleichauszug nicht erforderlich. Bei gewöhnlicher Zimmertemperatur werden gleich gute Ergebnisse erzielt. Es empfielt sich ferner, die Beobachtungszeit der Reaktion nicht zu weit auszudehnen; nur wenn an der Berührungsfläche zwischen Antiserum und Fleischauszug innerhalb 5 Minuten der grauweiße Eiweißring erscheint, ist der Ausfall der Reaktion als positiv zu bezeichnen. Die Stärke der Präcipitatreaktion benutzte ich in meiner letzten Arbeit (S. 748—749) dazu, um annährend festzustellen, ob eine hoch- oder geringprozentige Fälschung mit Pferdefleisch vorliege. Baier und Reuchlin halten dieses für zuweitgehend. Daß meine Behauptungen aber der Wirklichkeit entsprechen, geht schon daraus hervor, daß auf Grund der gleichen Beobachtungen sogar quantitative Bestimmungen aufgebaut worden sind, die gute Ergebnisse geliefert haben. „Die Technik der quantitativen Eiweißbestimmungen mit Hilfe der Präcipitinreaktion von Dr. A. Schulz" betitelt sich eine dieser Arbeiten. Schulz[1]) schreibt (S. 258): „Die Intensität der spezifischen Trübungen fällt nach dem jeweiligen Grade der Blutverdünnung aus und ist dieser genau angepaßt". Ferner: „Pferdefleisch ließ sich in einem Gemenge mit anderen Fleischsorten mit geringer Abweichung vom wirklichen Werte stets quantitativ ermitteln" und Seite 259: „Das biologische Eiweißdifferenzierungsverfahren, welches in der Nahrungsmittelchemie schon vielfach Anwendung gefunden hat, kann mit gutem Erfolg auch zur quantitativen Bestimmung benutzt werden".

Wenngleich ich mich mit der Nachprüfung obiger Arbeit nicht beschäftigt habe, so ergaben doch meine zahlreichen Versuche, daß aus der Stärke der Ringbildung bei der Überschichtung eine hoch- und eine geringprozentige Fälschung mit Pferdefleisch recht gut zu unterscheid.n sind. Es ist allerdings erforderlich, daß man stets unter den gleichen Versuchsbedingungen arbeitet und ein Serum verwendet, das eine geeignete Reaktionsstärke besitzt[2]). Die Beobachtungen auf diesem Gebiete sind lediglich Sache einer eingehenden Kenntnis und sorgfältigen Übung.

[1]) Diese Zeitschrift 1906, 12, 257.

[2]) Die Anwendung zu hochwertiger Sera kann unter Umständen zu Irrtümern führen. Herr Dr. Müller wird über seine im hiesigen Institut hierüber gemachten Versuche demnächst berichten.

Unabhängig von den Arbeiten von Hüne[1]) suchte ich auf Veranlassung des Herrn Professor Forster auch Fettgewebe mittels der Präcipitatreaktion zu erkennen und zu unterscheiden. Folgendes einfache Verfahren lieferte hierbei zuverlässige Ergebnisse: Das Fettgewebe wurde gut zerkleinert und mit ziemlich viel Chloroform übergossen (auf 2 g Substanz 0,5 ccm Chloroform). Darauf wurde das Gemisch mit physiologischer Kochsalzlösung wiederholt kräftig durchschüttelt und nach 15 Minuten abfiltriert. Durch mehrfaches Wechseln der gehärteten Doppelfilter wurden klare Filtrate erzielt. Der Nachweis der in Lösung gegangenen Eiweißstoffe gestaltete sich nun in der gleichen Weise, wie bei den Fleischuntersuchungen. Es ist erforderlich, nicht zu wenig Fettgewebe anzuwenden, da immerhin verhältnismäßig wenig Eiweißsubstanzen darin enthalten sind. Etwa 2—3 g Gewebe auf 10—15 ccm physiologische Kochsalzlösung genügen aber zur Ausführung der Reaktion. Die blutigen Bestandteile wurden vorher sorgfältig entfernt, weil nur die Gewebebestandteile zum Nachweis Verwendung finden sollten. Fettgewebe vom Rind wurden auf diese Weise sowohl für sich, wie auch im Gemisch mit Pferdefett sicher erkannt. Zum Nachweis diente Kalbantiserum[2]). Mit Hilfe dieses Antiserums versuchte ich auch, die Eiweißstoffe der Butter und Margarine auf ihre Herkunft zu prüfen. Die Ringbildung trat jedoch hier nicht mit der gewünschten Deutlichkeit ein. Versuchsweise entfernte ich nun das Fett mittels Äthers und behandelte dann den trockenen Rückstand mit physiologischer Kochsalzlösung und Chloroform. Die Reaktion fiel jetzt sowohl bei Butter wie auch bei Margarine (Marke E) positiv aus. Pferdefettgewebe wurde mit Pferdeantiserum ebenfalls sicher nachgewiesen. Von besonderer Wichtigkeit erscheint es mir, daß Pferdefettgewebe, welches durch eine Hackmaschine getrieben wurde, um das einhüllende Bindegewebe zu zerreißen, nach dem Auspressen bei 38° an den geringen, beigemengten Eiweißstoffen zu erkennen war. Diese Tatsache ermöglicht die Identifizierung der verschiedenen Fettarten an den vorhandenen Eiweißstoffen. Die Reaktion kann natürlich keine Verwendung finden, wenn beim Auslassen des Fettes so hohe Temperaturen zur Anwendung gekommen sind, daß die Eiweißstoffe verändert worden sind.

---

[1]) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte 1908, 28, 499.
[2]) Von Herrn Dr. Müller gütigst überlassen.

Zum Nachweise von Wasserstoffsuperoxyd in Milch.

Von

W. Percy Wilkinson und Ernst R. C. Peters.

Mitteilung aus dem Government Laboratory of Victoria in Melbourne (Australien).

Im 15. Bande dieser Zeitschrift[1]) machte E. Feder eine interessante Mitteilung über eine neue Reaktion zum Nachweise von Wasserstoffsuperoxyd in der Milch, bestehend in einer schönen blauvioletten Färbung, welche man beim Erhitzen einer schwach wasserstoffsuperoxydhaltigen Milch mit Formalin und Salzsäure (spez. Gew. 1,19)

---

[1]) Diese Zeitschrift 1908, 15, 235.

erhält. Wir haben diese Reaktion hinsichtlich ihrer Zuverlässigkeit nachgeprüft. In seiner Mitteilung empfiehlt E. Feder den Zusatz eines Tropfens einer schwachen Formalinlösung, ohne indessen den Grad der Verdünnung genauer anzugeben. Wir fanden, daß die Reaktion kräftig eintritt, wenn ein Teil Formaldehyd (HCOH) 7500 Teilen einer Milch zugesetzt wird, welche 0,025 % Wasserstoffsuperoxyd enthält, daß aber bei Gegenwart von mehr Formaldehyd (1 Teil in 400 Teilen Milch, also 0,25 %) die Reaktion unter Umständen ausbleibt. Weiterhin fanden wir, daß auch der Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd von der größten Bedeutung für das Gelingen der Reaktion ist. Die Reaktion trat nicht ein in einer Milch, welche 0,5 % Wasserstoffsuperoxyd und 0,013 % Formaldehyd enthielt. Sobald der Wasserstoffsuperoxydgehalt der Milch auf 0,05 % herabgesetzt wurde, trat die Reaktion jedoch, allerdings etwas schwach, ein; bei einem Gehalt von 0,005 % war die Reaktion am stärksten.

Die nachstehende Tabelle enthält die Ergebnisse einiger unserer Versuche mit Milch, welcher Formaldehyd und Wasserstoffsuperoxyd in verschiedenen Mengen zugefügt war. Im übrigen wurde E. Feder's Vorschrift befolgt.

No.	In der Milch waren enthalten:		Ergebnis der Prüfung
	Wasserstoffsuperoxyd (H_2O_2) %	Formaldehyd (HCOH) %	
1	0,05	0,013	Ziemlich starke, aber bald verschwindende Färbung.
2	0,05	0,0013	Schwache, noch schneller verschwindende Färbung.
3	0,05	0,004	Ähnlich wie bei No. 1.
4	0,005	0,013	Starke, nicht verschwindende Färbung.
5	0,005	0,004	desgl.
6	0,0005	0,013	Deutliche, schnell verschwindende Färbung.
7	0,5	0,013	Reaktion bleibt ganz aus.
8	0,5	1,0	Starke, schnell verschwindende Färbung.
9	0,5	1,3	Starke Färbung; verschwindet nicht ganz so schnell wie bei No. 8.
10	0,5	2,6	Schwache, schnell verschwindende Färbung.
11	1,0	1,3	Zuerst starke Färbung, die aber verschwindet, ehe die Erhitzung beendet ist.

Aus dem Obigen ergibt sich, daß das Eintreten der Reaktion einerseits von dem absoluten Gehalte an Wasserstoffsuperoxyd und Formaldehyd in der Milch abhängt, sowie andererseits auch von dem gegenseitigen Verhältnisse, in welchem Wasserstoffsuperoxyd und Formaldehyd zueinander stehen. Die Brauchbarkeit dieser sonst ausgezeichneten Reaktion wird dadurch etwas beeinträchtigt. Wie unsere Versuche zeigen, ist die Reaktion am stärksten, wenn der Wasserstoffsuperoxydgehalt etwa 0,005 % und der Formaldehydgehalt zwischen 0,004 % und 0,013 % beträgt.

Ein weiterer Nachteil der Reaktion besteht darin, daß auch andere Substanzen wie z. B. Spuren von Eisenoxydsalzen, Nitraten u. a., welche in Milch vorkommen können, an der Reaktion teilnehmen, sodaß bei einem positiven Ausfall der Reaktion auf Wasserstoffsuperoxyd noch auf die Abwesenheit obiger Substanzen geprüft werden muß.

Vor kurzem haben wir in dieser Zeitschrift [1]) eine Mitteilung über die Untersuchung

[1]) Diese Zeitschrift 1908, **16**, 172.

von roher und gekochter Milch mittels Benzidins gemacht und darauf hingewiesen, daß sich diese Reaktion auch umgekehrt zur Prüfung auf Wasserstoffsuperoxyd in Milch verwenden läßt. Inzwischen haben wir unsere Reaktion auf ihre Empfindlichkeit geprüft und gefunden, daß bei einem Wasserstoffsuperoxydgehalt von 0,05 mg in 5 ccm Milch die Reaktion noch deutlich eintritt, ein geringerer Gehalt sich aber nicht mehr zu erkennen gibt. Weder Nitrate noch Eisenoxydsalze scheinen die Reaktion zu beeinträchtigen.

Über die Fiehe'sche Reaktion zur Erkennung und Unterscheidung von Kunsthonigen und Naturhonigen.

Bezugnehmend auf die kürzlich in der Zeitschrift für öffentliche Chemie (1908, 14, 352) erschienene kurze Mitteilung von Dr. Drawe-Görlitz „Beitrag zur Dr. Fiehe'schen Reaktion auf Invertzucker im Honig" kann ich bestätigen, daß naturreine Honige schon nach halbstündigem Erwärmen im Wasserbade die Fiehe'sche Reaktion sowohl mit 35%-iger als auch mit 25%-iger Salzsäure deutlich und bleibend geben. Da ich eine größere Anzahl von Versuchen angestellt habe, behalte ich mir ausführlichere Mitteilungen hierüber vor. *E. v. Raumer.*

Referate.

Milch und Käse.

B. J. Slowzow: Zur Frage über Gerinnung der Milch durch das Labferment. (Russki Wratsch 1906, 5, 1178—1181.) — Die Gerinnung von Milch und Albumosen durch das Labferment wird von den Autoren recht verschieden erklärt. Nach Hammarsten zerfällt das Milchcasein durch die Einwirkung von Labferment in eine geringe Menge löslichen Eiweißes und in Paracasein, welches in Gegenwart von Calciumsalzen schnell ausfällt. Die Ansicht, daß das Labferment einen Zerfall des Caseins bewirkt, wurde auch von Ringer, Artus, Pages, Courant, Edkins und Laqueur bestätigt. Letzterer fand, daß das Paracasein ein geringeres Molekulargewicht besitzt, als das Casein. Fuld dagegen ist der Ansicht, dass die Umwandlung des Caseins in Paracasein nicht durch den Zerfall des ersteren, sondern durch eine intramolekulare Umsetzung der Teilchen geschieht. Nach Loewenhard hat das Paracasein ein größeres Molekulargewicht, als das Casein, sodaß also das Labferment synthetisch auf Casein wirkt. A. Danilewski fand, daß der Zusatz von Labferment zu Pepton- und Albumosenlösungen einen voluminösen Eiweißniederschlag „Plastein" hervorruft, und faßt den Prozeß der Labwirkung als einen dem hydrolytischen entgegengesetzten — als Albuminisation auf. Nach Sawjalow und Kuraew ist das Plastein von dem Ausgangseiweiß verschieden und Salaskin schlägt vor, das Plastein Labalbumose zu nennen und meint, daß sein Bildungsprozeß der Hydrolyse sehr nahe komme. Daß das Lab- und Pepsinferment ganz verschieden von einander sind, galt für erwiesen, bis M. Nentzki bei der Untersuchung der Fermente des natürlichen Magensaftes fand, daß die sogen. Pepsinkörner stets außer Pepsin auch Lab und Invertin enthalten. Nach Nentzki stellt das Pepsinkorn ein großes Eiweißteilchen mit einer Reihe von Ketten dar, welche in der einen oder anderen Richtung wirken. J. P. Pawlow und Paraschtschuk kamen ebenfalls zu dem Schlusse, daß das Labferment und Pepsin eins ist und von-

einander nicht getrennt werden können, und daß die Lab- und Pepsinwirkung nur die entgegengesetzte Tätigkeitweise eines und desselben Fermentes darstellen. Nach Sawjalow ist das proteolytische und Labferment gleichfalls untrennbar, nur ist die Labwirkung auch ein hydrolytischer proteolytischer Prozeß, welcher jedoch in einigen Fällen solche Zerfallsprodukte liefert, welche durch Erdalkalien gefällt werden. Verf. wollte die bei der Wirkung von Lab auf Casein ausfallenden Paracaseinmengen genauer bestimmen und bereitete sich die Caseinlösungen nach dem Verfahren von Hammarsten (Fällen des Caseins aus 5-mal verdünnter Milch durch Essigsäure und Lösen des Caseins in 0,5 %-iger Natriumphosphat-Lösung). Als Ferment dienten die käufliche Labessenz von Hansen und zwei im Laboratorium von A. Danilewski bereitete Labpräparate. Auf Grund seiner Versuche kommt Verf. zu folgenden Schlußfolgerungen: In den Labpräparaten ist gleichzeitig ein koagulierendes und ein proteolytisches Ferment vorhanden. Die Tätigkeit des einen und des anderen geht offenbar mit verschiedener Schnelligkeit vor sich. Die Gegenwart von Spuren (etwa 0,01 %) Salzsäure, sowie ein Erhitzen auf 60—70° C, bewahren das Coagulum vor der Lösung. Das Ausfallen des Paracaseins und das darauffolgende Lösen desselben kann eher durch die gleichzeitige Gegenwart zweier Fermente, oder, wie Sawjalow meint, eines allgemeinen proteolytischen Fermentes erklärt werden, als durch die Umkehrbarkeit der Wirkung eines und desselben Fermentes. *A. Rammul.*

B. J. Slowzow: Zur Frage der Einheitlichkeit des Caseins. (Russki Wratsch, 1906, 5, 1436—1437.) — Schon früher hatten Danilewski und Radenhausen beobachtet, daß mittels heißen 40—50%-igen Alkohols aus dem nach Säurezusatz aus der Milch ausfallendem Eiweißniederschlage, dem Caseinogen, leicht ein Auszug erhalten werden kann, und sie waren der Ansicht, daß das Caseinogen aus 2 Eiweißkörpern besteht, von denen der eine alkohollöslich ist. Es war sogar die Vermutung ausgesprochen worden, daß letzterer Eiweißkörper Laktalbumin sei. Hamarsten zeigte, dass das mit 40—50%-igem Alkohol gereinigte Laktalbumin nicht gelöst wird, sondern sogar gerinnt. Die von Hammarsten erhaltenen Caseinogenpräparate waren nach ihren Eigenschaften und ihrer Elementarzusammensetzung so einheitlich, daß er nicht glaubte annehmen zu können, daß sie ein Gemenge zweier verschiedenen Eiweißkörper darstellten. Die Gewinnung eines Auszuges durch 40 bis 50%-igen Alkohol aus dem Caseinogen glaubte Hammarsten durch den Zerfall des Caseinogens oder durch das Ausfallen phosphorsaurer Salze erklären zu können. Dem Verf. diente als Ausgangsmaterial das aus Kuhmilch nach Hammarsten bereitete lufttrockene Casein. Durch heißen 40%-igen Alkohol konnte Verf. bis zu 6,8% alkohollösliches Eiweiß aus dem Casein ausziehen, welches beim Erkalten des Auszuges als feinkörniger, schlecht filtrierbarer Niederschlag ausfiel. Zwecks Gewinnung größerer Mengen des Eiweißkörpers muß man den Auszug auf dem Wasserbade bis zur Trockene eindampfen. Hierbei werden trockene Plättchen erhalten, welche sich leicht zu Pulver zerreiben lassen und zuweilen Spuren Fett enthalten. Daher muß das Präparat vor der weiteren Bearbeitung mit Äther ausgezogen werden. Das erhaltene, über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur getrocknete Pulver löst sich leicht in schwachen Alkalilösungen und in 0,5%-iger Natriumphosphat-Lösung. Die Lösungen desselben geben eine charakteristische Biuretreaktion (violett), die Millon'sche und Xantoprothein-Reaktion. Bei Essigsäurezusatz wird eine nicht verschwindende Trübung erhalten, welche beim Erwärmen der Flüssigkeit einen etwas flockigen Niederschlag gibt. Beim Hinzufügen von Sulfosalicylsäure wird eine schwache Trübung erhalten, welche beim Errwärmen fast verschwindet und beim Erkalten wieder zunimmt. Gefällt wird das Eiweiß durch Zusatz von 4—5,5 ccm gesättigter Ammoniumsulfat-Lösung zu 10 ccm Eiweißlösung. Bei Zusatz einer genügenden Menge von Calcium und Phosphorsäure ruft Labferment eine für Casein charakteristische

Gerinnung des Eiweißkörpers hervor. An Phosphorsäure (P_2O_5) enthält das Eiweiß 1,054%, an Schwefelsäure (SO_3) 1,08%; das Casein enthält von ersterem 0,81% und von letzterem 1,06%. Verf. nennt dieses alkohollösliche Eiweiß oder Albumose des Caseinogens Caseose. Auch durch fraktioniertes Fällen des Caseinogens durch Ammoniumsulfat erhielt Verf. die in 40%-igem Alkohol lösliche Caseose. Zu einer Lösung von Caseinogen in 0,5%-iger Natriumphosphat-Lösung wird 1/2 Volumen gesättigter Ammoniumsulfat-Lösung hinzugefügt. Der erhaltene Niederschlag wird 24—48 Stunden nach dem Zusammenballen abfiltriert; aus dem klaren Filtrate wird nach dem Verdünnen mit Wasser durch Essigsäure die alkohollösliche Caseose ausgefällt. Bei letzterem Verfahren wird zwar weniger Caseose erhalten, dafür bleibt aber die erste Fraktion unverändert und für die weitere Untersuchung tauglich, während beim Ausziehen der Caseose durch Alkohol die andere Eiweißart, das eigentliche Caseinogen, gerinnt und ihre Löslicheit in 0,5%-iger Natriumphosphat-Lösung einbüßt. Auf Grund seiner Befunde kommt Verf. zu dem Schlusse, daß Danilewski und Radenhausen Recht hatten, und daß das Casein wirklich eine geringe Menge Albumose enthält. *A. Rammul.*

C. S. Hudson und **F. C. Brown:** Die Lösungswärmen der drei Formen des Milchzuckers. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1908, **30**, 960—971.) — Milchzucker kann aus seinen Lösungen in zwei Formen krystallisiert werden, eine ist das Monohydrat, $C_{12}H_{22}O_{11} . H_2O$, die andere eine anhydrische Modifikation, $C_{12}H_{22}O_{11}$, die als β-Anhydrid des Milchzuckers bezeichnet wird. Beim Auflösen in Wasser gehen beide Formen teilweise ineinander über, bis der Zustand des dynamischen Gleichgewichts erreicht ist. Ferner gibt es ein α-Anhydrid, welches entsteht, wenn Milchzuckerhydrat bis zum konstanten Gewicht auf 125° erwärmt wird. Dieses α-Anhydrid ist ausgesprochen hygroskopisch, es löst sich in Wasser unter beträchtlicher Wärmeentwickelung und seine frisch hergestellten Lösungen sind mit denen des Hydrates identisch, woraus hervorgeht, dass das α-Anhydrid in Gegenwart von Wasser unbeständig ist und beim Auflösen sofort in das Hydrat übergeht. In den vorliegenden Arbeiten sind die Untersuchungen der Verff. über die Lösungswärmen dieser drei Formen des Milchzuckers mitgeteilt. Jede der letzteren zeigt zwei Lösungswärmen entsprechend der Geschwindigkeit, mit welcher der Gleichgewichtszustand der Milchzuckerlösung sehr langsam oder sehr schnell erreicht wird. Im ersteren Falle wird die Anfangs-Lösungswärme beobachtet, im anderen die End-Lösungswärme. Die letztere stellt die Summe dar aus der Anfangs-Lösungswärme und der während der schnell fortschreitenden Reaktion erzeugten Wärme dar, welche als Durchgangswärme (heat of passage) bezeichnet wird. Die Verff. stellten mit Hilfe des Kalorimeters bei 20° folgende Lösungswärme fest:

	Milchzucker-		
	Hydrat	α-Anhydrid	β-Anhydrid
Anfangs-Lösungswärme	—12,0	+7,3	—2,3 cal. g
End-Lösungswärme	—11,4	+7,9	—2,7 „
Wärme beim Durchgang zum β-Anhydrid	+ 1,0	+1,0	— „

Die Gleichheit der Durchgangswärme des Hydrates und des α-Anhydrides ist ein weiterer Beweis für die Annahme, daß das α-Anhydrid bei der Auflösung sofort in das Hydrat übergeht, welches dann langsam das β-Anhydrid bildet nach der Reaktionsformel: $C_{12}H_{24}O_{12} \rightleftarrows H_2O + C_{12}H_{22}O_{11}$. Es wurde festgestellt, daß die Anfangswärme des Hydrates um 0,1 Kalorie mit jedem Grad Temperatur zunimmt. Die Verdünnung starker Milchzuckerlösungen (0,5 Molal) verursacht eine sehr geringe Wärmeentwickelung. Die Lösungswärme ist unabhängig von der Konzentration, wenn diese weniger als etwa 0,3 Molal beträgt. Reines β-Anhydrid des Milchzuckers, welches mittels langsamer Krystallisation dargestellt und als frei von Hydrat erwiesen

wurde, besaß das spezifische Gewicht 1,59 bei 20°, während das Hydrat 1,54 zeigt. Die Befunde bestätigen vollauf die Annahme, daß die durch Alkohol und Äther aus kalten beständigen Milchzuckerlösungen ausgefällte krystallinische Substanz kein reiner Körper ist, wie früher angenommen wurde, sondern ein mechanisches Gemisch von Hydrat und β-Anhydrid. Wenn sie wieder in Wasser aufgelöst wird, zeigt sie keine Mutarotation, weil die beiden Substanzen in ihr in demselben Verhältnisse vorhanden sind, in welchem sie in beständigen Lösungen vorkommen. Wenn die Temperatur einer beständigen Milchzuckerlösung plötzlich verändert wird, so macht sich eine geringe Schwankung in ihrem Drehungsvermögen bemerkbar; diese beweist eine geringe Zunahme der Hydrierung bei Steigerungen der Temperatur zwischen 0° und 100°. Die End-Lösungswärme des Milchzuckerhydrates wurde aus der Löslichkeit bei 15° und 25° zu — 11,5 berechnet, was mit der zu — 11,4 gefundenen calorimetrischen Messung bei 20° übereinstimmt. *C. A. Neufeld.*

A. J. J. Vandevelde: Untersuchungen über die Proteolyse der Kuhmilch. (Bull. Soc. Chim. Belg. 1907, **21**, 434—458). — Eine große Zahl von Forschern, die sich mit dem Studium der Enzyme befaßten, haben sich schon bemüht, ein Mittel zu finden, das die Tätigkeit der Bakterien unterdrücke, ohne die der Enzyme zu schädigen. Es sind für diesen Zweck eine ganze Anzahl von Stoffen vorgeschlagen worden, so Toluol, Thymol, Chloroform, Aceton u. s. w., die aber alle den oben angegebenen Zweck nur mehr oder weniger unvollkommen erfüllen. Verf. verwendet zu den Versuchen, deren Ergebnisse im folgendem beschrieben sind, Aceton, in dem er 3% Jodoform auflöst. Dieses Mittel sterilisiert die Milch, ohne die Enzyme zu schädigen. Verf. stellt dann die umfangreiche Literatur über das Vorkommen eines proteolytischen Enzymes in der Milch zusammen. Er selbst hat im Jahre 1905 den definitiven Nachweis für die Existenz einer Laktoproteolase der Kuhmilch erbracht, die in Abwesenheit von Bakterien oder anderen Organismen imstande ist, mehr als die Hälfte der Proteinstoffe der Milch in Lösung zu bringen. Die Ergebnisse einer Anzahl von Versuchen über dieses Milchferment sind folgende: Die Intensität der Proteolyse ist unabhängig von dem Alter der Kuh und der täglich gelieferten Milchmenge; ebenso erweist sich die seit dem letzten Kalben verflossene Zeit ohne Einfluß. Dagegen sind die Unterschiede in der Intensität der Proteolyse offenbar individuellen Ursachen zuzuschreiben. Bei der Colostrummilch, die bei der Geburt ermolken ist, ist die Proteolyse minimal. In der sofort nach der Geburt ermolkenen Milch ist das Ferment wenig aktiv, um in der 2—3 Tage nach der Geburt gelieferten Milch seine volle Wirksamkeit wieder zu erhalten. Das Studium der Proteolyse der verschiedenen Proteinstoffe der Milch (Casein, Albumin, Molkenprotein — vom Verf. Laktoproteid a, b und c genannt —) ergibt bei verschiedenen Versuchen, daß die Menge des Laktoproteids a sich zunächst auf Kosten des Laktoproteids b und vielleicht auch zu einem kleinen Teile des Laktoproteids c vermehrt. Im übrigen ist in der Zersetzung der drei Proteinformen durch das Ferment keinerlei Regelmäßigkeit zu entdecken. Verf. zieht aus diesen Befunden den Schluß, daß diese drei Formen einer und derselben Grundsubstanz entstammen und daß ihre verschiedene Fällbarkeit nur den Labilitätszustand des Moleküls anzeige aber nichts gegen die Identität beweise, ein Gedanke, der schon in ähnlichem Sinne von Duclaux geäussert ist. Weitere Versuche ergaben, daß die Proteolyse praktisch nur bis zur Zersetzung von etwa 70% des Laktoproteids führt. Getrocknetes Ochsenblutfibrin wird durch die Proteolase in analoger Weise wie die Porteinstoffe der Milch zersetzt. Vergleichende Versuche mit Proteolyse gekochter und ungekochter, sterilisierter Milch durch Pepsin und Pankreatin ergaben, daß das Pankreatin am stärksten einwirkt und zwar auf gekochte Milch schneller als auf ungekochte. Mischungen von Pankreatin und Pepsin ergaben stets hinsichtlich der Schnelligkeit der Proteolyse Resultate, die in der Mitte zwischen Pankreatin allein und Pepsin allein lagen. *Tillmans.*

G. Fascetti und **V. Bertozzi:** Über den Einfluß der Brunst auf die Zusammensetzung der Milch. Vorläufige Mitteilung. (Staz. sperim. agrar. ital. 1905, **38**, 705—710.) — In der Brunstzeit ist nach Untersuchungen der Verff. an 2 Kühen die Milchmenge etwas vermindert; die Schwankungen betrugen bei jedem Melken 0,1—1,4 l. Trotz des stärkeren Fettgehaltes der Milch ist ihr spezifisches Gewicht etwas erhöht, bis zu 1,0345. Der Fettgehalt stieg bis auf 4,5—4,8 %, während Trockensubstanz und Eiweißstoffe nur eine geringe Erhöhung, Laktose und Asche anscheinend überhaupt keine Veränderung zeigten. Die Ergebnisse der Verff. stimmten mit denen von Schröder (vergl. Stohmann, Milch- und Molkereiprodukte S. 174) und von Schaffer (Milch Ztg. 1885, **14**, 151) überein, doch ist immerhin zu bedenken, daß bei dem so individuellen Charakter der Geschlechtstriebe auch andere Veränderungen in der Milchzusammensetzung eintreten können. *W. Roth.*

A. Rosam: Zusammensetzung der Milchasche bei den brünstigen Kühen. (Michwirtsch. Zentralbl. 1908, **4**, 2—4). — Verf. teilt die Zusammensetzung der Milch und der Milchasche von 12 brünstigen Kühen mit; diese war folgende:

Spezifisches Gewicht	1,0314—1,0354	Chlor	0,0551—0,1210
Acidität	3,45—7,6	Phosphorsäureanhydrid	0,1951—0,2671
Fett	2,40—4,6 %	Calciumoxyd	0,1620—0,1930
Trockensubstanz	11,02—13,50 %	Magnesiumoxyd	0,0145—0,0203
Asche	0,7044—0,7888 %	Kaliumoxyd	0,1775—0,2111
		Natriumoxyd	0,0474—0,0650

Beim Verarbeiten der Milch von brünstigen Kühen ist die Rahmbildung geringer und das Ausbuttern geht langsamer vor sich. Bei der Käseherstellung üben mehr die Mikroorganismen als die ungünstige Zusammensetzung einen Einfluß aus. Bei Mäusen und Meerschweinchen machten sich beim Verfüttern keine Schädigungen bemerkbar. Mit Blut und sonstigen Verunreinigungen vermischte Milch von brünstigen Kühen kann für Menschen und Tiere schädigend wirken. *P. Buttenberg.*

A. Buschmann: Über den Einfluß der Futtermittel auf die Menge und Zusammensetzung der Milch. (Baltisch. Wochenschr. f. Landwirtsch. 1907, No. 11; Milchwirtsch. Zentralbl. 1908, 4, 179—180.) — Es sind Fütterungsversuche angestellt, um den Einfluß der Futtermittel in bezug auf ihre Stärkewerte auf die Milch kennen zu lernen. Die Mengen von Trockensubstanz und Fett in der Milch folgen fast durchweg der Höhe des Stärkewertes. Bei erhöhtem Eiweißgehalt des Futters ist nicht immer eine Steigerung, sondern zuweilen sogar eine Abnahme der Milchtrockensubstanz eingetreten. Bei der Fütterung der Milchtiere übt das Eiweiß keine führende Rolle aus. Bei gleichen Stärkewerten kann die Eiweißmenge sich innerhalb ziemlich großer Grenzen bewegen, ohne den Milch- und Futterertrag erheblich zu beeinflussen. Die Milchmenge zeigt nicht derartige Regelmäßigkeiten, wie diese für Fett und Trockensubstanz beobachtet werden. Die Nährstoffzufuhr sowie die Feststellung der relativen Leistung der Kühe sollte nach Stärkewerten berechnet werden. *P. Buttenberg.*

O. Brückler: Zwei Ziegenfütterungsversuche mit roher und gekochter Kuhmilch. Ein Beitrag zur Frage der Überlegenheit der rohen oder der gekochten Milch. (Dissertation Rostock 1907; Milchwirtsch. Zentralbl. 1908, **4**, 181—182.) Die Versuche bilden eine Fortsetzung der Arbeiten von Brüning, welche sich mit der Frage befassen, ob rohe oder gekochte Milch bei der Säuglingsernährung vorzuziehen ist. Ziegenlämmer erhielten unmittelbar nach dem Wurfe die Milch einer bestimmten Kuh und zwar im rohen und im abgekochten Zustände. Die rohe Milch wurde dem stärkeren Tiere verabfolgt. Die Zuwachsquotienten

fielen bei der Ernährung mit abgekochter Milch günstiger aus, dagegen machte sich die Erscheinung bemerkbar, daß im Gegensatz zu den früheren Versuchen die mit Rohmilch ernährten Tiere munterer waren und ein besseres Aussehen besaßen. Es läßt sich dieser veränderte Befund vielleicht dadurch erklären, daß bei den jetzigen Versuchen eine ganz wesentlich keimärmere Milch im rohen Zustande verfüttert worden war. Bei aseptisch gewonnener Rohmilch werden sich die Fütterungsversuche voraussichtlich noch günstiger gestalten. Ausschlaggebend für die Lösung der vorliegenden Frage ist die weitere Entwickelung der Versuchstiere und deren Nachkommen, worüber zurzeit noch wenig Material vorliegt. Die Nachkommenschaft eines mit abgekochter Kuhmilch gefütterten Lammes, auf dieselbe Weise fortgesetzt ernährt, zeigte eine schwere körperliche Degeneration in Form einer Erkrankung des Knochensystems.

P. Buttenberg.

F. Basenau, Th. J. A. Diephuis und **S. A. C. Dudok van Heel**: Über die Sterilisierung der Milch behufs einer längeren Haltbarmachung. (Vortrag vom III. Allgemeinen Milchwirtschafts-Kongreß in Haag-Scheveningen Sept. 1907.) — In Holland wird sterilisierte Milch ungefähr seit 20 Jahren in den Handel gebracht. Zur Sterilisation bestimmte Milch muß möglichst rein gewonnen und, in diesem Zustande erhalten, recht bald verarbeitet werden. Die vollständige Keimfreiheit der Milch beim Erhitzen zu erzielen, wird erschwert durch das Vorhandensein von Buttersäurebakterien, Heubakterien und Kartoffelbazillen, da diese Mikroorganismen sehr widerstandsfähige Sporen bilden. Die Sterilisation der Milch durch Erhitzen kann verschieden ausgeführt werden: 1. Bei der fraktionierten Sterilisation erhitzt man die Milch wiederholt auf niedrige Temperaturen von 65 bis höchstens 100° und läßt in der Zwischenzeit die Milch bis 24 Stunden bei mittlerer Temperatur stehen, um vorhandene Sporen zum Auskeimen zu veranlassen, in welchem Zustande eine leichtere Abtötung durch Hitze erfolgt. Für den Großbetrieb ist diese Arbeitsweise kostspielig, zeitraubend und nicht genügend zuverlässig. 2. Durch die Sterilisation bei hoher Temperatur von 110° bis 125° während $^1/_2$—2 Stunden erzielt man sicher eine keimfreie aber durch die Hitze ziemlich veränderte Milch. 3. Die in Holland übliche Sterilisation erfolgt bei 103° bis 107° während $^3/_4$—2 Stunden, am zweckmäßigsten 1 $^1/_2$ Stunden bei etwa 105°. Da besonders im heißen Sommer sehr widerstandsfähige Sporen vorkommen, gelingt diese Art der Sterilisation nicht immer sicher zu allen Jahreszeiten. Es müssen daher die Flaschen und Büchsen vor der Abgabe einen Monat bei 24—28° aufbewahrt und beobachtet werden. Um eine Gleichmäßigkeit der Durchwärmung zu erzielen, sterilisiert man die Flaschen in Wasser eingesetzt. Die Flaschen werden offen in das Wasser gestellt, das durch Dampf auf 85—90° erhitzt wird. Das Verschließen der Flaschen erfolgt erst, sobald deren Inhalt die Temperatur 90° zeigt. Dann wird der Apparat auf 103° gebracht und $^3/_4$—1 $^1/_2$ Stunden bei 103—107° belassen. Um Farbe und Geschmack möglichst wenig zu verändern, müssen die Flaschen schnell auf + 10 bis + 11° abgekühlt werden. Dies geschieht außerhalb oder innerhalb des Sterilisierapparates durch Anwendung von Kaltwasserspritzvorrichtungen. Aufrahmen und Ausbuttern der Konserven läßt sich durch vorhergehendes Homogenisieren der Milch vermeiden. In Blechdosen untergebrachte Milch erfordert weniger Raum und verursacht keine Kosten durch Bruch. 4. Die Sterilisation bei sehr hoher Temperatur von 140° und höher wird in Amsterdam von der „Maatschappij Vacca" für Export mit gutem Erfolge angewendet. Die Erhitzung darf nur kurze Zeit dauern; man treibt die Milch in besonderen Apparaten mit großer Schnelligkeit durch ein Röhrensystem. 5. Bei Behandlung der Milch mit Wasserstoffsuperoxyd nach Budde wird nur eine vorübergehende Haltbarkeit erzielt, die man leichter und billiger durch partielle Sterilisation oder Pasteurisation erzielen kann.

P. Buttenberg.

W. G. Whitman und **H. C. Sherman:** Die Wirkung der Pasteurisation auf die Ammoniakentwickelung in Milch. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1908, **30**, 1288—1295.) — Der Ammoniakgehalt bei 15—20° gehaltener Rohmilch steigt gewöhnlich besonders schnell in den beiden ersten Tagen, langsamer am 3. und 4. Tage, fällt dann etwas in den folgenden Tagen, um alsdann wieder anzusteigen. Ein ähnliches leichtes Fallen des Ammoniaks gegen Ende der ersten Woche wurde manchmal, aber nicht immer, bei Milch, die bei 65°, niemals aber bei solcher, die bei 85° pasteurisiert war, beobachtet; letztere zeigte stets fortschreitende Zunahme des Ammoniakgehaltes. Es ist daraus zu folgern, daß durch das Pastreurisieren die Bakterien, die das Protein unter Ammoniakbildung angreifen, nicht vollständig zerstört werden, während die Bakterien oder Enzyme, die die Abnahme des Ammoniaks in Rohmilch bewirken, manchmal bei 65, immer aber bei 85° zerstört werden. Die Ammoniakbestimmung als Maß für die Zersetzung der Milchproteine erscheint daher besonders wertvoll bei Proben, die bei hohen Temperaturen pasteurisiert wurden und in denen die Ammoniakbildung stetig fortschreitet. In Proben, die bei niedriger Temperatur oder gar nicht pasteurisiert wurden, ist die Ammoniakbestimmung in sanitärer Hinsicht von geringerem Wert, weil der Ammoniakgehalt zu einer gegebenen Zeit nicht proportional der stattgehabten Proteinzersetzung ist. In der unter gewöhnlichen Bedingungen gewonnenen und bei 15—20° gehaltenen Marktmilch der Stadt New-York hemmte die Pasteurisation die Bildung sowohl von Säure wie von Ammoniak in den ersten zwei Tagen gleichmäßig; nach dieser Zeit erfolgte die Ammoniakentwickelung verhältnismäßig schneller als die Säurebildung. Im allgemeinen bewirkt die Pasteurisation weniger eine Hemmung der Ammoniakentwickelung als eine solche der Säuerung und zwar insbesondere bei bei höherer Temperatur (85°) pasteurisierter Milch, die oft, bevor sie sauer wird, einen beträchtlich höheren Ammoniakgehalt gegenüber der Rohmilch des gleichen Alters und Ursprungs zeigt. Die Rohmilchproben nahmen nach wenigen Tagen immer saueren Geschmack und stets einen Geruch an, der immer sauer, manchmal schimmelig oder käsig, aber niemals fäulnisartig war. Die Pasteurisation hielt die Säuerung stark zurück, begünstigte aber dagegen die Entwickelung eines durchdringenden Fäulnisgeruches und bitteren Geschmackes. Diese Wirkung war viel weniger bemerkbar in den bei 65°, als in den bei 85° pasteurisierten Proben der gleichen Herkunft und unter gleichen sonstigen Bedingungen. *C. Mai.*

L. L. van Slyke und **Alfred W. Bosworth:** Die Wirkung der Behandlung von Milch mit Kohlendioxydgas unter Druck. (New-York Exper. Station Geneva N. Y. Bull. No. 292, 1907, 371—384.) — Bei den Untersuchungen wurden Voll- und Magermilch in rohem und pasteurisiertem Zustande mit Zucker und Hefe, mit einem Kohlensäurestrom und mit Kohlensäure in geschlossenen Gefäßen unter einem Druck von 70, 150 und 175 Pfund auf den Quadratzoll behandelt. Es wurde festgestellt, daß die Kohlensäure die Säuerung der Milch verhindert und daß durch Behandlung unter einem Druck von 70 Pfund auf den Quadratzoll Milch mehrere Wochen lang frisch erhalten werden kann, ohne daß ihre sonstigen Eigenschaften ungünstig beeinflußt werden. Bedingung ist, daß die Milch möglichst schmutzfrei gewonnen und tief gekühlt wird. Alle Gefäße, mit denen die Milch in Berührung kommt, müssen vor dem Gebrauch sorgfältig sterilisiert werden. Im Falle die Milch nicht sogleich nach der Gewinnung mit Kohlensäure behandelt werden kann, ist sie zu pasteurisieren. Auf 3 Tafeln werden Abbildungen des Imprägnierapparates und von Flaschen mit verschiedenen Verschlüssen, Siphons u. s. w. zum Aufbewahren und Ausschänken der imprägnierten Milch vorgeführt. Letztere ist eine schaumige Masse, etwa von der Beschaffenheit von 2—3 Tage altem Kumys. Sie hat einen schwach säuerlichen, angenehmen Geruch und einen etwas stärker salzigen Geschmack, als gewöhnliche Milch. Bei Verwendung von pasteurisierter Milch hat sie gewöhnlich Kochgeschmack. *C. Mai.*

A. Luerssen: Die Unbrauchbarkeit der Citronensäure zur Desinfektion der Milch. (Deutsch. Med. Presse 1907, No. 18; Milchwirtsch. Zentralbl. 1908, **4**, 237—238.) — Im Vergleich zur Trinkwasserdesinfektion übt Citronensäure in Milch nur eine außerordentlich langsame keimtötende Wirkung aus; doch ist Citronensäure geeignet, gekochte Milch schmackhafter und bekömmlicher zu machen.

P. Buttenberg.

H. Köppe: Die Ernährung mit „holländischer Säuglingsnahrung“, einem Buttermilchgemisch-Dauerpräparat. (Jahrbuch für Kinderheilkunde 66, S. 45; Milchwirtsch. Zentralbl. 1908, **4**, 126—128.) — Die Untersuchungen beziehen sich auf die „holländische Säuglingsnahrung“, hergestellt nach der Vorschrift don de Jager-Ballot, und befassen sich insbesondere mit der Acidität. Die Acivität der „Molke“ lag bei 4,8 bis 5,5° (nach Thörner); eine Zunahme beim Lagern wurde nicht bemerkt. Die Gesamtacidität der „holländischen Säuglingsnahrung“ (Molke + Niederschlag) war 7—7,5° und der Unterschied zwischen Gesamtacidität und Acidität der Molke betrug 1,6—2,6°. Um die Verteilung der Acidität auf Molke und Bodensatz zu bestimmen, wurde aus der Säuglingsnahrung durch Ausschleudern und Anrühren mit Wasser der feste Rückstand entfernt. Das auf diese Weise abgeschiedene und unlösliche Casein verbrauchte, zwischen Fließpapier an der Luft und bei 60° getrocknet, für 0,1 g etwa 1 cm $^1/_{10}$ N.-Natronlauge. Im Säuglingsmagen war die Nahrung in $2^1/_2$—3 Stunden noch nicht entleert, selbst nach 4 Stunden wurden noch geringe Nahrungsmengen gefunden. Die Acidität des Mageninhaltes nahm innerhalb dieser Zeit zu. Für sich aufbewahrt, erfuhr die keimfreie „holländische Säuglingsnahrung“ keine Säurezunahme.

P. Buttenberg.

E. Metschnikoff: Einige Bemerkungen über gesäuerte Milch. (Rev. générale de Chimie pure et appl. 1907, **10**, 77—85; Chem. Zentralbl. 1907, I, 1211 bis 1212.) — In Milch wie auch in anderen Nahrungsmitteln leitet man absichtlich Milchsäuregärung ein, um eine Konserve zu erhalten. Im Kampfe gegen die Darmfäulnis ist es zweckmäßiger, an Stelle der leicht im Organismus verbrennbaren und ausscheidbaren Milchsäure in Substanz lebende Milchsäurebakterien anzuwenden. Saure Milch, Kefir, Sauerkraut, Salzgurken u. dergl. bringen große Mengen Milchsäurebakterien in den menschlichen Verdauungsapparat und regeln die Darmfäulnis. Dies zu bewirken, ist Kefir nicht so geeignet wie gesäuerte Milch. Zu den gesäuerten, aus roher Milch hergestellten Zubereitungen gehört das bulgarische Nahrungsmittel „Yahourth“. Nach den Untersuchungen von Michelsohn, Massol und Metschnikoff sind darin mehrere Milchsäurebakterien und Hefe enthalten; die Flora hat eine gewisse Ähnlichkeit mit derjenigen des ägyptischen Präparates „Leben“. Die Yahourtgärung fällt mit gekochter Milch andersartig aus. Für die Herstellung des Yahourts eignet sich am besten die aus dem bulgarischen Nationalgetränk gezüchtete Reinkultur des Milchsäureerregers („bulgarischer Bacillus“), der auch im „Leben“ vorkommt. Derselbe ruft besonders in gekochter Milch schnelle Milchsäuregärung hervor, verleiht aber der Milch durch Angreifen des Fettes einen unangenehmen, talgigen Geschmack, was sich dadurch vermeiden läßt, daß man entrahmte Milch benutzt und noch einen zweiten Milchsäureerreger beifügt. Nach der Vorschrift des Verf.'s bereitete gesäuerte Milch enthält 1% Milchsäure und vom Casein werden 38% durch die Gärung löslich gemacht.

P. Buttenberg.

G. Wulff: Über Milchkonservierung auf physiologischer Grundlage. (Bull. Acad. St. Pétersburg 1905, [5], **23**, 299—306; Chem. Zentralbl. 1907. I, 981—982.) — Wasserstoffsuperoxyd, der Milch zugesetzt, übt nicht nur eine keimtötende, sondern auch eine physiologische Wirkung aus; es werden gewisse Eiweißkörper, die beim Transport den locker gebundenen Sauerstoff verloren haben, wieder mit diesem Gase gesättigt.

P. Buttenberg.

R. Eichloff: Nachteile für den Molkereibetrieb, herbeigeführt durch Haltbarmachung der eingelieferten Milch mittels Formalins. (Milchwirtsch. Zentralbl. 1908, 4, 115—119.) — Da Formalin die chemische Beschaffenheit und die Bakterienflora der Milch beeinflußt, so ist zu erwarten, daß derartig konservierte Milch Störungen beim Verarbeiten in den Molkereien hervorrufen kann. Verf. hat Versuche über Entrahmung, Rahmsäuerung und Käsereifung angestellt; dabei ist stets Milch derselben Herkunft nebeneinander einmal in reinem Zustande und dann mit Formalin 1 : 10000 versetzt unter sonst gleichen Bedingungen in Arbeit genommen. Beim Entrahmen verblieb in der Magermilch, welche aus der Formalinmilch erhalten war, 0,08 % mehr Fett. Für eine Meierei mit einer täglich zu verarbeitenden Milchmenge von 10000 kg würde dies einen Verlust von täglich 8 kg Fett (= 9,2 kg Butter) oder für das Jahr berechnet (1 kg Butter = 2,20 Mk.) eine Einbuße von 7387,60 Mk. ausmachen. Die Säuerung des Rahms bei der Butterherstellung wird durch das Formalin erheblich verlangsamt. Bei freiwilliger Säuerung beginnt die Säurebildung erst nach 21 Stunden und ist nach 45 Stunden erst so weit fortgeschritten wie bei dem reinen Rahm bereits nach 21 Stunden. Bei Zusatz von Säurewecker (8 %) beginnt die Säuerung zwar schon nach 8 Stunden, ist aber nach 44 Stunden erst so weit gediehen wie in Rahm ohne Formalin nach 20 Stunden. Wird der Rahm vor der Säuerung pasteurisiert, so macht sich nur eine geringe Abschwächung der Formalinwirkung bemerkbar. Formalin 1 : 10000 beeinflußt noch nicht die Labgerinnung; erst höhere Zusätze bewirken dies und erzeugen ein Gerinnsel von lockerer Beschaffenheit. Romadurkäse aus Formalinmilch reift langsamer und setzt mehr Schmiere an der Oberfläche ab. Mit Hartkäse sind keine Versuche gemacht. *P. Buttenberg.*

M. Kozyn: Kondensierte und konservierte Milch. (12. Jahresbericht des Moskauer städtischen Sanitätslaboratoriums 1906, 191—210.) — Verf. untersuchte 11 Proben kondensierter Milch und 3 Proben Milchpulver. 3 Proben der kondensierten Milch stammten von der Englisch-schweizerischen Kompagnie. 2 von Nestlé in Vevey, 2 von der russischen Fabrik A. aus Mologa im Jaroslaw'schen Gouvernement und 2 von der Firma F. in Moskau und 2 aus Norwegen. 2 Milchpulver stammten aus Deutschland, das dritte Präparat war aus Berlin bezogene Passburg's Trockenmilch. Auf Grund der Untersuchungen kommt Verf. zu folgenden Schlüssen: Die kondensierte Milch aus Norwegen war ohne Zusatz von Zucker auf $^2/_5$ Volumen eingedickte Milch, die Schweizermilch und die russischen Präparate waren mit Zusatz von 12—13 % Rohrzucker auf $^1/_3$ Volumen eingedampft. Alle 11 Proben waren aus Vollmilch hergestellt, da der Eiweißgehalt annähernd derselbe war, wie der Fettgehalt. Die russischen Fabrikate unterschieden sich von den übrigen dadurch, daß beim Lösen derselben in Wasser sich Flocken geronnenen Albumins ausschieden und kein gleichmäßiges Gemisch erhalten wurde. Offenbar waren die russischen Präparate bei höherer Temperatur eingedampft. Die Norwegischen Präparate enthielten in 1 g Substanz 200—400, die übrigen 2600 bis 182500, im Mittel 39571 Mikroorganismen, die fast ausschließlich zu 2 Arten gehörten: ein bewegliches sporenbildendes Stäbchenbakterium und ein Diplokokkus. Beide Arten waren für Meerschweinchen nicht pathogen. In 2 Schweizermilchpräparaten wurde Borsäure und in einem norwegischen Präparat Saccharin nachgewiesen. Solche Beimengungen sind um so mehr unzulässig, als die Milchpräparate auch zur Säuglingsernährung dienen. Die in Moskau in den Handel kommenden Milchpräparate sind verhältnismäßig sehr teuer; eine Büchse Schweizermilch ist aus 1300 ccm frischer Milch mit einem Zusatz von 150—160 g Rohrzucker bereitet und kostet 2,45—2,55 Mk. — Die 3 Milchpulverproben enthielten in 1 g 87000—215000 Mikroorganismen, und hatten einen unangenehmen ranzigen Geruch. Die Präparate waren aus zu $^1/_7$—$^1/_8$ ihres Volumens eingedampfter Vollmilch hergestellt. Die eine große Menge leicht ranzig werdenden Fettes enthaltenden Milchpulver waren als gesundheitsschädlich anzusehn. *A. Rammul.*

H. Schlegel: Milchpräparate. (Bericht der Untersuchungsanstalt Nürnberg 1907, 19.) — Schweizer Alpenrahm „Bärenmarke" enhielt: Fett 34,2, Eiweiß 5,8, Milchzucker 1,9, Asche 0,5, Wasser 57,6%. — Ein als Trokka-Milch bezeichnetes Milchpulver enthielt: Fett 10,42, Milchzucker 39,1, Eiweiß 37,9, Asche 7,06, Wasser 5,52%. Es ist demnach durch Eindampfen halbentrahmter Milch hergestellt.
C. Mai.

Armin Röhrig: Yoghurt. (Bericht der Chemischen Untersuchungsanstalt Leipzig 1907, 23.) — Die Untersuchung einer Probe Yoghurt des Handels ergab: Trockenmasse 19,72, Milchsäure 1,89, Fett 5,03, Eiweiß 5,13, Milchzucker 6,3, Asche 1,19%.
C. Mai.

Armin Röhrig: Zusammensetzung von Marktmilch. (Bericht der Chemischen Untersuchungsanstalt Leipzig 1907, 23). — Es wurden häufig Milchproben angetroffen, deren Fettgehalt mit dem spez. Gewicht in einem nicht normalen Verhältnis stand: 28 Proben zeigten ein spez. Gewicht von 1,0340 und darüber bis 1,0350 bei einem Fettgehalte von 3,1 bis 4,6%. Andererseits ist auch der Fall nicht selten, daß das regulativgemäß für Vollmilch geforderte spez. Gewicht von 1,0280 nicht erreicht wird, ohne daß Anzeigen von Verfälschung vorliegen. Es müssen erhebliche Schwankungen im Gehalte der Milch an Eiweißstoffen vorliegen, und die Forderung ist daher berechtigt, bei Aufstellung von Normen für die Beurteilung der Milch von der Festlegung von Grenzwerten abzusehen.
C. Mai.

G. Benz: Stallproben. (23. Bericht des Untersuchungsamtes Heilbronn 1907, 8.) — Gegenüber dem vielfach zum Ausdrucke kommenden Autoritätsglauben an die Stallproben wird betont, daß die gegebenenfalls dabei erhaltenen abnormen Zahlen nur dann auf Berücksichtigung Anspruch haben, wenn absolut sicher feststeht, daß die Stallproben weder beeinflußt noch verfälscht sind. — Im Berichtsjahre wurden in sechs Fällen verfälschte oder beeinflußte Stallproben eingeliefert.
C. Mai.

E. Brand: Über die praktische Bedeutung der Reduktionsfähigkeit der Milch. (Münch. Med. Wochenschrift 1907, **54**, 821—823.) — Verfasser hat Milch mit Schardinger'scher Methylenblaulösung (M) und Formalinmethylenblaulösung (FM) geprüft: I. Frische Milch reduziert M bei 50° und 70° nicht, FM bei 50° in 7'40" und bei 70° in 2'45". II. Dieselbe Milch, eine Stunde auf 70—80° erhitzt, abgekühlt und wie unter I. behandelt, gibt keine Entfärbung. III. Wie unter II. erhitzte und abgekühlte Milch mit einem Tropfen frischer Milch oder einer Öse Bakterienkultur versetzt und 24 Stunden bebrütet: Bei 50° werden M und FM entfärbt und zwar in gleichen Zeiten; bei 70° bei beiden Lösungen keine Reduktion. Daß das Fermentgift Blausäure der Milch die Fähigkeit zu reduzieren nimmt, hat bereits Smidt gezeigt, Verf. fand dagegen, daß gekochte und wieder beimpfte Milch nicht durch das genannte Gift in seiner Reduktionskraft geschädigt wird. IV. Die Reduktionsfähigkeit einer frischen Milch nimmt mit dem Säuregrade ab; bei gekochter und wieder beimpfter Milch macht sich die Säuerung viel weniger störend bemerkbar. Die Reduktion der frischen Milch bei 50° wird durch Ferment- und Bakterienwirkung hervorgerufen. Milch, die längere Zeit gestanden hat, gibt die Reduktion bei 50° schneller als frische Milch. Diese Zunahme des Entfärbungsvermögens ist auf den bakteriellen Einfluß zurückzuführen. Die Reduktionskraft der Milch bei 70° ist eine reine Fermentwirkung, wie aus Versuch III hervorgeht. Das Ferment, von Smidt Aldehydkatalase genannt, wird bei 80° zerstört. Da eine gekochte und wieder infizierte Milch bei 50° entfärben kann, so ist das Nichtauftreten der Reduktion bei 70° der Beweis für das Vorliegen einer gekochten Milch. Das Ferment ist von seiner Stärke abhängig; beim Verdünnen von frischer Milch mit gekochter und wieder abgekühlter Milch oder mit Wasser wird die

Entfärbung bei 70° verzögert und bleibt bei einem größeren Zusatze ganz aus. Das Ferment wird beim Altern der Milch scheinbar durch die eintretende Säuerung geschädigt (die 70°-Reduktion verzögert sich und umgekehrt wird die 50°-Reduktion beschleunigt). Wenn bei 70° eine Verzögerung der Entfärbung gegenüber einer Kontrollprobe mit frischer Milch erfolgt, so ist die betreffende Probe entweder nicht mehr frisch oder verdünnt oder von Hause aus fermentarm. [Über die Verwendung der Reaktion zur Feststellung des Alters und des Erhitzungsgrades reiner Milch vergl. Z. 1906, **11**, 377—385. — Ref.] Das Ferment geht beim Entrahmen mit in den Rahm über. Mit Bogenlicht bestrahlte Milch reduziert schneller die Menthylenblaulösung. Für die Ausführung der Reaktion wird folgende Arbeitsweise empfohlen: 10 ccm Milch werden mit 0,5 ccm Lösung (5 ccm Formalin, 5 ccm konz. alkoholische Methylenblaulösung und 190 ccm Wasser) bei 68—70° angesetzt. Vollständige Entfärbung muß in 6 Minuten eintreten. Tritt Gerinnung während der Reaktion ein, so ist dieselbe nicht verwendbar. Bei positiver Reaktion darf — um zu sehen, daß kein Alkalizusatz erfolgt ist — eine zweite Probe der Milch, kurz aufgekocht, das dann zugefügte Reagens nicht entfärben. *P. Buttenberg.*

A. Hesse: Die Schardinger'sche Reaktion zur Unterscheidung roher von gekochter Milch. (Milchwirtsch. Zentralbl. 1908, **4**, 4^—57.) — Zur Unterscheidung von gekochter und frischer Milch verwendet man nach Schardinger (vergl. Z. 1902, **5**, 1113 und Z. 1906, **11**, 380) zwei Farbstofflösungen, eine reine Methylenblaulösung (5 ccm gesättigte alkoholische Methylenblaulösung + 195 ccm Wasser) und eine Methylenblauformalinlösung (5 ccm gesättigte alkoholische Methylenblaulösung + 5 ccm Formalin + 190 ccm Wasser). Je 20 ccm Milch werden im Reagensglase von 1—$1^1/_2$ cm Weite auf 45—50° im Wasserbade angewärmt, mit 1 ccm Farblösung versetzt und nach dem Mischen wieder ins Wasser von genannter Temperatur eingestellt. Frische Milch soll die formalinhaltige Lösung stets in 10 Minuten entfärben, die reine Methylenblaulösung dagegen nicht immer. Gekochte Milch entfärbt beide Lösungen nicht. Innerhalb einer Stunde nicht eintretende Entfärbung ist als negative Reaktion anzusehen. Verf. wollte prüfen, ob die Reaktion geeignet ist, kleine Mengen gekochter Milch in roher nachzuweisen, um dann für die Prüfung der Frischmilch auf der Ausstellung der Deutschen Landwirtschaftsgesellschaft bestimmte Anforderungen stellen zu können. Einmal aufgekochte oder längere Zeit gekochte Proben entfärben beide Lösungen nur dann nicht, wenn die Milch bis zur Prüfung keine Verunreinigung, Zersetzung und Erhöhung der Säuregrade erfahren hat. Es muß daher stets der Säuregrad mitbestimmt werden. Der Eintritt der Entfärbung ist aber nicht nur vom Säuregrade, sondern auch von der Art der Bakterien abhängig. Die Entfärbung bleibt bei gekochter Milch noch aus, wenn letztere bis zu 10 Säuregrade besitzt; ist die Säuerung weiter fortgeschritten, so läßt sich die Erhitzung auf diesem Wege nicht mehr sicher nachweisen. Länger aufbewahrte Milch kann daher auf einen Zusatz von gekochter Milch nur dann nach dem Schardinger'schen Verfahren mit Erfolg geprüft werden, wenn die Proben normalen Säuregrad und keine sonstigen Veränderungen zeigen. Rohe Milch im frischen Zustande entfärbt die reine Methylenblaulösung nicht, sondern erst beim Anfang der Säuerung; mit dem Fortschreiten der letzteren wird die Entfärbungsdauer herabgesetzt. Die formalinhaltige Lösung wird von Rohmilch in wenigen Minuten entfärbt und noch schneller bei wachsendem Säuregrade; bei mit erhitzter Milch versetzten Proben von normalem Säuregrade wächst die Zeitdauer der Entfärbung mit der Größe des Zusatzes. In Gemischen von frischer und gekochter Milch nimmt die Entfärbungsdauer beider Lösungen mit dem Steigen der Säuregrade ab. Wasserzusatz setzt die Entfärbungsfähigkeit herab. Es kann daher durch Zusatz von Wasser oder von gekochter Milch, jedes für sich allein oder beide zusammen, zur rohen Milch

frische Milch vorgetäuscht werden. Der Zusatz von Milchsäure erhöht nicht die Entfärbungskraft der Milch. Rahm entfärbt stärker als die zugehörige Vollmilch, während die Magermilch diese Fähigkeit verliert. Kaliumbichromat und Kupferammoniumsulfat machen die Reaktion unmöglich; kleine Formalinmengen, wie dieselben zu Konservierung der Milch zugesetzt werden, sind nicht hinderlich. *P. Buttenberg.*

K. Windisch: Die Konservierung der Milchproben für analytische Zwecke. (Milchwirtsch. Zentralblatt 1908, 4, 97—108). — Wenn Milchproben zum Zwecke der späteren Fettbestimmung konserviert werden sollen, so wählt man Stoffe, die die Genauigkeit und Zuverlässigkeit des Untersuchungsverfahrens möglichst wenig beeinflussen und nicht in erheblicher Menge zugefügt zu werden brauchen. Um Unglücksfälle und Mißbrauch zu vermeiden, nimmt man nicht gern die stärksten Gifte wie Sublimat. Erwünscht ist es, daß das betreffende Konservierungsmittel billig ist und der damit versetzten Milch eine in die Augen fallende Farbenveränderung verleiht. Verf. bringt eine umfangreiche Zusammenstellung der Arbeiten, welche sich mit der Konservierung der Milch für analytische Zwecke befassen. Für die Praxis von Bedeutung ist die Konservierung mit Formaldehyd, Kaliumbichromat und vielleicht auch Kupferammoniumsulfat. Formalin ist nicht geeignet, um die Milchaufnahmegefäße vor der Zusendung an die Meiereien zu beschicken, schon aus dem Grunde nicht, weil Formaldehyd verdunstet und zu Ameisensäure oxydiert wird. Vom Kupferammoniumsulfat sind etwa 0,3 bis 0,4 g für 100 ccm Milch erforderlich; bei größeren Mengen macht sich eine Pfropfenbildung im Butyrometer störend bemerkbar. Selbst hohe Beigaben verhindern nicht die Gerinnung und Schimmelbildung. Von Einfluß auf die Pfropfenbildung ist auch die Aufbewahrungstemperatur; im Sommer werden dadurch die Analysenergebnisse unsicher. Vom Kaliumdichromat leisten 0,1 bis 0,15 g dasselbe wie 0,5 g Kupferammoniumsulfat. Große Mengen Kaliumdichromat geben bei der Fettbestimmung nach Gerber höhere Werte; die Fettschicht wird trüb, braun und schwierig ablesbar; das Casein ist nur langsam und unvollständig in der Schwefelsäure löslich. Als zweckmäßig haben sich Mengen von 0,15 bis 0,2 g Kaliumdichromat auf 100 ccm Milch erwiesen. Schon in Säuerung begriffene Milch wird weniger gut konserviert, da eine Reduktion der Chromsäure zu Chromoxyd vor sich geht. Buttermilchproben sind daher bei Ankunft im Laboratorium stets bläulich verfärbt (Bildung von Chromoxydsalz). *P. Buttenberg.*

R. Eichloff: Studien über die Adams'sche Fettbestimmungsmethode. (Milchwirtsch. Zentralbl. 1908, 4, 120—124.) — Es ist durch vergleichende Versuche festgestellt, welchen Einfluß auf die Genauigkeit der Fettbestimmung nach Adams der Zustand der Milch (sauer oder süß), die Art des zum Aufsaugen verwendeten Fließpapiers (Streifen von Schleicher und Schüll, gewöhnliches Fließpapier, direkt oder entfettet) und die Beschaffenheit des Extraktionsmittels (Äther über Natrium destilliert oder gewöhnlicher Äther vom spezifischen Gewichte 0,72) ausüben. Die in Arbeit genommene Milch ist bei den Versuchen mit Hilfe einer 5 ccm-Pipette abgemessen worden. Die Versuche haben folgendes ergeben: Bei sauerer Milch wird ganz allgemein (bis zu + 0,347%) ein höherer als der tatsächlich vorhandene Gehalt an Fett ermittelt. Die bei der Säuerung der Milch aus dem Milchzucker entstehende Milchsäure geht mit in den Ätherextrakt über. Dabei ist der Unterschied kleiner, wenn man über Natrium destillierten Äther und Filtrierpapierstreifen der zuvor genannten Firma nimmt. Verwendet man gewöhnliches Filtrierpapier, gleichgültig ob entfettet oder nicht, so werden zu hohe Werte gefunden und zwar besonders bei saurer Milch und bei Benutzung des gewöhnlichen Äthers vom spezifischen Gewichte 0,72. Bei gleicher Filtrierpapierart liefern beide Äthersorten dieselben Ergebnisse. Bei dem Adams'schen Verfahren ist daher zu beachten, daß sauere Milch zu hohe

Werte gibt und daß man bei gut entfetteten Papierstreifen den gewöhnlichen Äther vom spezifischen Gewichte 0,72 verwenden kann. *P. Buttenberg.*

H. Pflugradt: Vergleichende Untersuchungen mit der Sal-Methode und der Acidbutyrometrie. (Milchwirtsch. Zentralbl. 1908, 4, 4—7.) — Vergleichende Fettbestimmungen nach der Sal-Methode und der Acidbutyrometrie wurden bei Vollmilch, Magermilch und Ziegenmilch ausgeführt. Das Mittel der Unterschiede lag bei 0,08%, und die größte Abweichung betrug 0,35%. *P. Buttenberg.*

Fortgesetzte Untersuchungen über Methoden zu Fettbestimmungen bei Milch. (61. Bericht des dänischen Versuchslaboratoriums Kopenhagen 1907, 23—43; Milchwirtsch. Zentralbl. 1908, 4, 132—134.) — Die Gerber'sche Sal-Methode hat mit der chemischen Analyse bessere Übereinstimmung als die Sichler'sche 45° Sinacid-Methode ergeben. Die erstere gibt aber nicht so gute Werte wie die Gerber'sche Acidbutyrometrie und zwar besonders dann nicht, wenn „schwerlösliche" Milch (Milch von altmelkenden, Milch von frischmelkenden Kühen) oder lange Zeit aufbewahrte Proben untersucht werden. Es bestehen Bedenken, die Sal-Methode bei der Untersuchung der Milch von einzelnen Kühen zu empfehlen, dagegen kann das genannte Verfahren bei Untersuchung der Milch aus Beständen benutzt werden, wenn man die Anwendung von Schwefelsäure und Amylalkohol bei der Fettbestimmung umgehen will. Zu beachten ist dann aber, daß bei der Sal-Methode die Röhren im Wasserbade von 45—50° nicht länger als 10 Minuten vor dem Ausschleudern liegen bleiben dürfen. *P. Buttenberg.*

Basil G. McLellan: Die Fettbestimmung in Trockenmilch. (Analyst 1908, **33**, 353—356.) — Zur genauen Fettbestimmung in Milchpulvern durch längeres direktes Ausziehen muß Äthyläther vom spez. Gew. 0,720 benutzt werden. Für Bestimmungen, bei denen Fehler bis etwa 0,3% nicht in Betracht kommen, kann Methyläther vom spez. Gew. 0,720 verwendet werden. Die Verwendung von Methyläther vom spez. Gew. 0,730, Petroläther und besonders von absolut reinem Äther führt zu ungenauen Ergebnissen. Die bisher zur schnellen Fettbestimmung in Milchpulvern vorgeschlagenen Verfahren sind unbrauchbar; zu befriedigenden Zahlen führt dagegen das Verfahren nach Werner-Schmidt. Hiernach werden 2 g des Pulvers mit warmem Wasser behandelt, mit Salzsäure gekocht und mit Äther ausgezogen. *C. Mai.*

A. Burr, F. M. Berberich und **Fr. Lauterwald:** Untersuchungen über Milchserum. (Milchwirtsch. Zentralbl. 1908, 4, 145—156, 210—237 und 262—275.) Verff. bringen eine Zusammenstellung der hierher gehörenden Arbeiten und berichten sodann über eigene Untersuchungen: I. Spezifisches Gewicht der Sera von Vollmilch, Rahm und Buttermilch. Wenn man Milchsera durch Spontansäuerung — bei Zimmertemperatur oder im Brutschrank — durch Zusatz von Essigsäure (0,4 ccm Eisessig oder 2,0 ccm 20%-ige Essigsäure auf 100 ccm Milch) oder durch Lab zum Gerinnen bringt, so zeigt das Essigsäureserum das höchste und das Labserum das niedrigste spezifische Gewicht. Bei Essigsäureserum findet man im Mittel um etwa 0,8 höhere Spindelgrade als wie bei dem Spontanserum. Essigsäure gibt durchweg ein fettreicheres Serum als die Spontan- und Labgerinnung. Ist Rahm sehr fettreich, so muß weniger Essigsäure zugefügt werden. Bei pasteurisierter Milch ist Lab zum Serumgewinnen völlig unbrauchbar. Zimmer- oder Brutschranktemperatur bewirken keinen nennenswerten Unterschied der spezifischen Gewichte des Spontanserums; bei der ersteren Bereitungsart besitzt das Serum 2—3 Säuregrade weniger. Während das spezifische Gewicht der Rohmilch etwas (0,2 Spindelgrade) niedriger ist als das der pasteurisierten Milch, verhalten sich die spezifischen Gewichte der Sera umgekehrt.

Das Serum der Rohmilch zeigt 0,4 Spindelgrade mehr. Die Art der Ausführung des Säuerungs- und Butterungsprozesses in der Praxis ist nicht gleichgültig für die Beschaffenheit der Spontansera von Rahm und Buttermilch. Wird rohe Vollmilch bezw. Rahm verarbeitet, so fällt das spezifische Gewicht des zugehörigen Vollmilchserums ebenso hoch wie das der Sera von Rahm und Buttermilch aus. Die Zahl wird aber etwas kleiner, wenn der aus der rohen Milch gewonnene Rahm bei 85—90° pasteurisiert wird, und noch erheblicher, wenn die Milch im pasteurisierten Zustand zur Verarbeitung gelangt. In letzterem Falle kann der Unterschied der beiden Sera so viel, wie ein Zusatz von 5 Teilen Wasser zu 100 Teilen reiner Buttermilch bewirkt, ausmachen. Wird Rahm bezw. Vollmilch pasteurisiert, so ist das spezifische Gewicht des Spontanrahmserums meist etwas niedriger als das der zugehörigen Buttermilch. Vollmilch-, Magermilch- und Rahmspontanserum enthalten nur 0,03—0,05 % Fett, Buttermilchserum dagegen 0,11 %. Durch die heftige Bewegung beim Buttern werden Fettkörperchen so fein zertrümmert, daß sie mit in das abfiltrierte Serum übergehen. — Werden zu 100 Teilen butterungsreifem Rahm 5 Teile Wasser gegeben, so sinkt das spezifische Gewicht des Serums der daraus gewonnenen Buttermilch — gegenüber dem bei Zimmertemperatur gewonnenen Spontanserum der ursprünglichen Vollmilch — um 1,3—1,7 (im Mittel 1,53) Spindelgrade; 5 Teile Wasser zu 100 Teilen reiner Buttermilch bewirken eine Erniedrigung von rund 1,4 Graden. Reine Mischmilch gibt ein Serum von spezifischem Gewichte nicht unter 1,0260. II. Aschengehalt der Sera. Um eine Wässerung von älterer schon in Zersetzung begriffener Milch und Buttermilch nachweisen zu können, bietet der Gehalt der Spontansera an Mineralstoffen das zuverlässigste Merkmal. Verff. nehmen bei Mischmilch als Mittel 0,80 % und als niedrigsten Grenzwert 0,75 % an, empfehlen aber weiteres Material über den normalen Aschengehalt der Spontansera zu sammeln. III. Brechungsvermögen der Sera. Das Spontanserum von reiner Milch scheint im Wollny'schen Refraktometer für Milchfettbestimmung nicht unter 8 Skalenteilen zu betragen; 10 Teile Wasser zu 100 Teilen Milch setzen das Lichtbrechungsvermögen um einen Skalenteil herab. Die bei der Milchfettbestimmung nach Wollny verbleibende blaue Flüssigkeit, welche die sämtlichen Bestandteile der fettfreien Milchtrockensubstanz gelöst enthält, zeigt bei reiner Milch kaum unter 20,0 Skalenteile, geringere Brechung kann auf Wässerung hindeuten. *P. Buttenberg.*

H. Schlegel: Das spezifische Gewicht des Milchserums. (Bericht der Untersuchungsanstalt Nürnberg 1907, 10—12.) — Es wurden vergleichende Untersuchungen über das spezifische Gewicht von Serum, das I. durch freiwilliges Gerinnen der Milch bei 20—22°, und II. von solchem, das durch Erwärmen der Milch mit 20 %-iger Essigsäure auf 40° erhalten war, angestellt. Der Unterschied zwischen dem spezifischen Gewicht der Vollmilch und dem des Serums betrug bei I 1,4—4,6, bei II 0,4—3,2 Laktodensimetergrade. Das spezifische Gewicht des nach diesen beiden Verfahren erhaltenen Serums ist also wesentlich voneinander verschieden. Diese Verschiedenheit kann nicht ausschließlich auf den bei der freiwilligen Gerinnung eintretenden Milchzuckerverlust zurückgeführt werden. Die ausgeführten Milchzuckerbestimmungen zeigten, daß der Milchzuckergehalt des mit Essigsäure gewonnenen Serums wesentlich höher ist, als der der betreffenden Vollmilch. Während z. B. die Milchproben 4,66—4,89 % Milchzucker enthielten, betrug dieser Gehalt bei dem durch freiwilliges Gerinnen erhaltenen Serum 4,3—4,7 %, bei dem mit Essigsäure hergestellten Serums aber 4,99—5,2 %. Die Herstellung des Serums mit Essigsäure kann daher keine genauen Ergebnisse liefern. Dagegen führt die Gerinnung der Milch durch Zusatz von Milchsäure zu spezifischen Gewichten, die der Wirklichkeit zu entsprechen scheinen. *C. Mai.*

H. Kreis: Refraktometrische Milchuntersuchung. (Bericht des Kantonalen chemischen Laboratoriums Basel-Stadt 1907, 34—36.) — Das von Ackermann (Z. 1907, **13**, 186) angegebene Verfahren zum Nachweise eines Wasserzusatzes zur Milch mit dem Zeiss'schen Eintauchrefraktometer wurde in der Praxis nachgeprüft. Die dabei gemachten Erfahrungen waren so befriedigend, daß das genannte Verfahren rückhaltlos empfohlen werden kann. Es hat vor der Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Serums wichtige Vorzüge; die Bestimmung ist viel rascher und einfacher auszuführen und die Ergebnisse fallen gleichmäßiger aus. Es wurden spezifische Gewichte des Serums beobachtet, die wesentlich niedriger waren, als man nach den übrigen Untersuchungsergebnissen erwarten durfte und die auf tiefergreifende Veränderungen des Serums hindeuten. Die Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens muß möglichst bald nach Eingang der Milch ausgeführt werden, da man nach 24 Stunden schon meist kein klares Serum mehr erhält. Von 994 Milchproben hatten 23 = 2,3 % eine Brechung unter 38, 618 = 62,2 % eine solche von 38—39 und 353 = 35,5 % eine solche über 39. Die niedrigste Brechung war 37, die höchste 40,7. Man wird jede Milch mit einer Brechung unter 38 als verdächtig ansehen dürfen.

C. Mai.

E. Carlinfanti und **G. Pierandrei:** Beitrag zur Milchanalyse (Arch. Farmacolog. sperim. 1907, **6**, 26—34.) — Verff. bestimmen den Stickstoffgehalt des mittels Labflüssigkeit bereiteten Milchserums. Kuhmilch lieferte so ein Serum vom spez. Gew. 1,025—1,0265, Mittel 1,026; schon 10 % Wasserzusatz erniedrigt das spez. Gew. dieses Serums auf 1,0235. Der Stickstoffgehalt beträgt bei dem mit nach Soxhlet (Milch-Ztg. 1877, **6**, 497 u. 514) bereiteter Labflüssigkeit gewonnenen Serum reiner Kuhmilch im Mittel 72,0 mg-%. Bei einem Prozentgehalt an Stickstoff über 80 mg ist die Gegenwart von Schafsmilch bezw. Schafsmolke anzunehmen. Wenn 10 ccm der zu prüfenden Milch mit einem Tropfen der wässerig-alkoholischen Soxhlet'schen Labflüssigkeit (1 : 10000) bei 35—40° im Wasserbad in 10 Minuten nicht koaguliern, sondern dies erst tun nach Einleiten von Kohlensäure, so liegt anscheinend gekochte Milch vor. Tritt auch dann noch keine Koagulation ein, so ist der Zusatz eines Alkalicarbonats zur Milch anzunehmen und die Asche derselben darauf zu prüfen. — Vergl. hierzu die Arbeit von O. Mezger (Z. 1908, **16**, 273.)

W. Roth.

Fr. F. Lelli: Nachweis des Natriumbicarbonates in der Milch mittels Aspirins. (Arch. Farmacol. 1906, **5**, 645—648; Chem. Zentralbl. 1907, I, 909.) — Zum Nachweis von Natriumbicarbonat in Milch versetzt man 10 ccm derselben mit gleichem Volumen Wasser sowie 0,1 g Aspirin oder 1—2 ccm einer gesättigten alkoholischen Lösung von Aspirin, erwärmt 10—20 Minuten bei 60° im Wasserbade, filtriert die undurchsichtige Lösung und fügt 8—10 Tropfen einer 10%-igen Eisenchloridlösung hinzu. Natriumbicarbonat erkennt man am rötlich-gelben Niederschlage. Auf diese Weise werden 0,5 % gefunden, bei geringeren Mengen muß länger erwärmt werden. *P. Buttenberg.*

Friedrich Goppelsroeder: Kapillarversuche mit Vollmilch und abgerahmter Milch, sowie mit deren Verdünnungen mit Wasser. (Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Basel 1907, **19**, Heft 2, Sonderabdruck S. 63—81.) — Läßt man Filtrierpapierstreifen in Milch eintauchen, so wandern die verschiedenen Bestandteile derselben in den Streifen empor und zwar jeder bis zu der ihm zukommenden Steighöhe, sodaß die Totalsteighöhen und die einzelnen Zonen je nach der Beschaffenheit der Milch verschieden sind. Diese Verschiedenheiten treten noch stärker hervor, wenn das Fett durch Äther von dem Streifen

entfernt wird. Je verdünnter die Milch ist, um so größer sind die Steighöhen. Auch gekochte Milch ergibt eine größere Steighöhe als ungekochte Milch. Bei letzterer bildet das Fett auf dem eintauchenden Ende des Streifens und an der Eintauchgrenze mehr oder weniger starke Beschläge oder Klümpchen, diese fehlen dagegen bei der aufgekochten Milch. In den einzelnen Kapillarzonen lassen sich nach Entfernung des Fettes die Milchbestandteile nachweisen. Am höchsten wandert das Eisen. Die Eiweißstoffe sind mittels des Millon'schen Reagenses auf dem ganzen Streifen nachweisbar, sie bilden unterhalb der Eisenzone eine steife durchscheinende pergamentartige Zone. Essigsäure und Schwefelsäure geben nur direkt über der Eintauchgrenze eine lebhaft violette Färbung, während die Reaktion weiter nach oben hin immer schwächer wird. Auf dem Eintauchsende des Streifens befindet sich ein weißpulveriger Überzug aus perlmutterartigen Schuppen, welcher im Mittel aus 95,3 % organischen und 4,7 % anorganischen Stoffen besteht und sich somit in seiner Zusammensetzung kaum von der gesamten von dem Filtrierpapierstreifen aufgesaugten Substanz unterscheidet. An den Ablagerungsstellen des Fettes hinterbleiben nach Entfernung desselben die Phosphate, letztere sind aber auch in dem gesamten Streifen, und zwar nach oben hin immer schwächer, nachweisbar. Auch Chlor und geringe Mengen von Tonerde sind (letztere mittels Morinlösung) über den ganzen Streifen nachzuweisen. Bei Vollmilch sind oberhalb der Eintauchgrenze 3 Zonen, nämlich die unterste mit weißem Belag, die mittlere pergamentartige und die oberste vom Aussehen des Filtrierpapieres, zu unterscheiden, bei abgerahmter Milch dagegen nur 2 Zonen, nämlich die pergamentartige und die oberste vom Aussehen des Filtrierpapieres. Ein eindeutiger Zusammenhang mit der Zunahme des Wasserzusatzes konnte bei der Länge der Zonen über der Eintauchgrenze nicht festgestellt werden. Bei Ausführung des Versuches unter vermindertem Luftdruck fiel bei Voll- und Magermilch die pergamentartige Zone weg, dafür nahmen die anderen Zonen an Ausdehnung zu. Ob die Kapillarprüfung für die Milchkontrolle praktische Verwendung finden kann, soll durch weitere Versuche festgestellt werden. *A. Scholl.*

Versuche mit Käsebereitung aus pasteurisierter Milch. (61. Bericht des dänischen Versuchslaboratoriums Kopenhagen 1907, 1—21; (Milchwirtsch. Zentralbl. 1908, **4**, 138—141.) — Bei Anwendung der Johan-Olsen's Käsehefe läßt sich aus auf 85° erhitzter Milch ein guter Käse herstellen. Es wird dabei ein Käse von etwas geringerer Güte aber etwas größerer Ausbeute als bei gewöhnlicher nicht erhitzter Milch erzielt. Bei der wie vorgenannt erhitzten Milch ist ein doppelter Labzusatz erforderlich, um die Gerinnung in normaler Zeit zu bewirken. Die Behandlung der Käsemasse aus pasteurisierter Milch geschieht wie bei gewöhnlicher Milch, nur das Nachwärmen muß bei einer 3—5° höheren Temperatur erfolgen. Auch unter Anwendung von Buttermilch (oder Säuremilch) läßt sich Käse aus pasteurisierter Milch herstellen. Die absolute Fettmenge des Käses erfährt beim Lagern keine Zunahme. *P. Buttenberg.*

K. Gorini: Studium über die rationelle Herstellung des italienischen Granakäses. (Milchwirtsch. Zentralbl. 1908, **4**, 241—250.) — Verf. ist seit 1901 (vergl. **Z.** 1907, **13**, 40) bestrebt, die bisher in der Praxis eingebürgerte empirische Herstellung des italienischen Granakäses zu verbessern. Manche Granakäsefehler werden durch säure- und labbildende Bakterien, die bei Euterentzündungen in die Milch gelangen, verursacht. Von diesen Mikroorganismen ist die Milch möglichst freizuhalten. Als Erreger der Granakäsereifung sind die Milchsäurebakterien und die säurelabbildenden Bakterien anzusehen, neben denen bei der normalen Reifung noch verschiedene Arten von Mikroben mitwirken können. Bei der Herstellungsweise des Verf.'s wird durch Anwendung von Reinkulturen eine bestimmte Gärungsrichtung in

die Wege geleitet, ohne dabei die natürliche Flora zu verdrängen. Es gelingt auf diese Weise, die Reifung des Käses günstig zu beeinflussen, sodaß eine Verminderung des Ausschußkäses, größere Gleichmäßigkeit und feinere Qualität des Teiges erzielt werden. *P. Buttenberg.*

A. Trillat und **Sauton:** Über die Gegenwart von Aldehyden in Käse und deren Rolle bei der Bildung des bitteren Geschmacks. (Compt. rend. 1907, **144**, 333—335.) — In der Vermutung, daß wie beim Wein die Bildung von Aldehydharz die Ursache des bitteren Geschmacks sei, haben Verff. eine Anzahl von Käsearten auf einen Gehalt an Aldehyden untersucht und in einigen beträchtliche Mengen (Gorgonzola 29 mg, Fourme d'Ambert 27 mg, Roquefort 27 mg, Septmoncel 20 mg, Montbrison 17 mg, Brie 12 mg, als Acetaldehyd berechnet, in 1 kg Käse), in anderen nur Spuren (Camembert, Gruyère, Port-Salut) gefunden; Gervaiskäse und frischer Quark waren frei von Aldehyden. Beim Einwirkenlassen von Aldehyddampf auf Käse bekamen diese in der Tat bitteren Geschmack und wurden zugleich gelb. Die Färbung wird nicht durch Aldehyd verursacht, sondern durch den Sauerstoff der Luft. Die Aldehyde im Käse bilden auch wahrscheinlich mit den häufig vorhandenen Alkoholen Acetale. Die Untersuchungen liefern den Beweis für das Vorhandensein von Aldehyden in Käsen und die Beziehungen zu dem bitteren Geschmack und zeigen die Analogie der Rollen, die die Aldehyde beim Altern des Weines und beim Reifen der Käse spielen. *G. Sonntag.*

Alberto Scala: Über die Bestimmung von Fett im Käse mit der Methode von Gerber (Staz. sperim. agrar. ital. 1906, **39**, 734—737). — Bei vergleichenden Analysen fand Verf. bei 42 Bestimmungen in 7 Fällen nach der von Siegfeld abgeänderten Gerber'schen Methode zur Fettbestimmung im Käse (Milch-Ztg. 1904, **33**, 289) zu hohe Werte (Differenzen +0,04 bis +0,66) und in den anderen Fällen zu niedrige Zahlen (Differenzen —0,04 bis —2,14) gegenüber der Soxhlet'schen Gewichtsmethode. Wahrscheinlich tritt beim Erhitzen der Käse mit Schwefelsäure ein Verlust an Fett ein, der bei der Gerber'schen Methode entweder überhaupt nicht eintritt oder aber durch das gleichzeitig gebildete Amylen ausgeglichen wird. Die Differenzen waren bei der abgeänderten Gerber'schen Methode (bis auf 9 von den 42 Bestimmungen) größer als bei der ursprünglichen Gerber'schen Methode. Diese verdient daher den Vorzug, zumal wenn man die vom Verf. früher (Staz. sperim. agrar. ital. 1905, **37**, 1035) angegebenen Vorsichtsmaßregeln besonders bei Käse, den man nicht schaben kann, beachtet. Verf. empfiehlt höher als Gerber, nämlich auf 80—90°, zu erhitzen, um das Löslichwerden des Käses zu beschleunigen und die Dauer des Erwärmens zu verkürzen. Bei der Gerber'schen Methode selbst betragen die Differenzen bei in Schwefelsäure wenig löslichen Käsen, wie z. B. Gorgonzola u. a., selten über 1%. *W. Roth.*

Alberto Scala: Über die Schwierigkeit, Margarine im Schafkäse nachzuweisen. (Staz. sperim. agrar. ital. 1906, **39**, 719—733). — Wie Verf. bereits 1892 beobachtet hat, verliert das Fett im Schafkäse bei der Reifung überaus rasch seine flüchtigen Säuren. Diese Abnahme ließ sich bei Kuhkäse (vergl. Staz. sperim. agrar. ital. 1902, **35**, 570) nicht beobachten. Die Bestimmung der flüchtigen Säuren nach Reichert-Meißl sowie nach Leffmann-Beam gibt übereinstimmende Zahlen, wenn man ganz reines Glycerin und ein möglichst carbonatfreies Alkali anwendet. Zweckmäßig läßt man bei der Leffmann-Beam'schen Probe das Glycerin nicht über 2 Minuten kochen, ohne daß jedoch selbst bei 10 Minuten langem Kochen zu große Differenzen entstehen. Denn die durch das längere Kochen bedingte Abnahme an flüchtigen Säuren wird durch die Bildung flüchtiger

Säuren infolge Einwirkung von Natronlauge auf Glycerin wieder zum Teil aufgehoben. Eine Blankoprobe ist bei dem Leffmann-Beam'schen Verfahren unnötig, wodurch allerdings die Kontrolle der Bestimmungen beeinträchtigt wird. Während bei reinen Kuhkäsen die Reichert-Meißl'sche Zahl stets höher als 22 ist, schwankte sie bei Molken- und Schafkäsen (42 Proben) zwischen 6,8 bis 33,2. Diese große Abnahme an flüchtigen Säuren hängt offenbar mit dem Reifungsvorgang im Schafkäse zusammen, da das Fett der Schafmilch an sich in dieser Beziehung keinen Unterschied gegenüber dem Fett der Kuhmilch zeigt. Bei der Untersuchung von Schafkäse wird man zweckmäßig neben der Reichert-Meißl'schen Zahl noch den Refraktionsindex bestimmen, da dieser im Fett der natürlichen Käse, auch der alten, fast gleich bleibt, während Margarine stets einen höheren Index aufweist als den des Fettes der Schafsmilch. *W. Roth.*

G. Koestler: Die chemische Analyse der Margarinekäse. (Milchwirtsch. Zentralbl. 1908, **4**, 111—115). — Bei der Fettgewinnung aus Käse durch Extraktion mit Äther oder Petroläther werden je nach der Art der Vorbehandlung des Materials verschiedene Mengen Fett gewonnen. Von dem ursprünglich vorhandenen Fett wurden bei einem Margarinekäse folgende Fettmengen erhalten:

Art der Vorbehandlung der geriebenen Käsemasse	Mit Äther	Mit Petroläther
Direkt ausgezogen	64,8 %	29,0 %
24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur und dann 24 Stunden bei 50° getrocknet	63,8 „	70,7 „

Bei dem direkten Ausziehen des nicht getrockneten Käses wird bei Anwendung von Petroläther eine schlechte Ausbeute erhalten. Geriebene Hartkäsemasse mit unter 40% Wasser liefert beim direkten Ausziehen mit Äther ein Fett, das sich in bezug auf die Reichert-Meißl'sche Zahl und Verseifungszahl nicht nachweisbar von dem aus vorgetrocknetem Käse gewonnenen Fett unterscheidet. Die direkte Behandlung des nicht getrockneten Hartkäses mit Äther zum Zwecke der Fettgewinnung ist mit Rücksicht auf die Zeitersparnis zu empfehlen. Zwölf untersuchte Margarinekäse zeigten folgende Zusammensetzung:

Käsemasse		Fett-Konstanten		
Wasser	Fettgehalt der Trockensubstanz	Reichert-Meißl'sche Zahl	Verseifungszahl	Säuregrade
31,01—44,88%	13,02—24,89 %	1,94—8,09	190,9—201,6	10,78—36,14

P. Buttenberg.

R. Steinegger: Die Einwirkung des Formaldehyds auf die Eiweißkörper. (Landw. Jahrb. der Schweiz 1905; Milchw. Zentralbl. 1907, **3**, 421). — Vergl. Z. 1905, **10**, 659.

F. Schoofs: Die Homogenisierung der Milch. (Vortrag auf dem III. Allgemeinen Milchwirtschaftl. Kongreß in Haag-Scheveningen Sept. 1907.) — Vortr. berichtet über die Untersuchungen von Ch. Istaz und G. van Soest (Z. 1908, **15**, 688). *P. Buttenberg.*

L. L. van Slyke und Alfred W. Bosworth: Einige der ersten chemischen Veränderungen in Cheddar-Käse. Die Acidität des Wasserextraktes aus Cheddar-Käse. (New-York Agric. Exper. Stat. Techn. Bull. No. 4, April 1907, 1—22.)

F. Reiss: Medizinal-Buttermilch. (Pharm. Ztg. 1907, **52**, 777—778.)

Grimmer: Bericht über die Arbeiten auf dem Gebiete der Milchchemie und des Molkereiwesens im zweiten Halbjahr 1907. (Milchwirtsch. Zentrbl. 1908, 4, 57—74.)

C. J. Koning: Biologische und biochemische Studien über Milch V. Die Enzyme. (Milchw. Zentrbl. 1908, 4, 156—176.)

D. A. de Jong: Pasteurisierung der Milch und Tötung pathogener Mikroben, besonders des Tuberkelbazillus. (Milchwirtsch. Zentrbl. 1908, 4, 13—17.)

H. Martel: Über die Schädlichkeit der Milch von Kühen, die auf Tuberkulin reagiert haben. (Milchwirtsch. Zentralbl. 1908, 4, 17—22.)

M. B. Kozyn: Zur Bakteriologie der Milch. (Russki Wratsch 1907, 6, 22; Chem.-Ztg. 1907, 31, Rep. 522.)

H. Weigmann: Die hygienische Beurteilung der Pasteurisierapparate des Molkereigewerbes. (Milchw. Zentralbl. 1907, 3, 538—548.)

Patente.

Dr. H. Timpe in Niederschönhausen-Berlin: Verfahren zur Herstellung einer Säuglingsmilch aus Kuhmilch. D.R.P. 190838 vom 10. März 1907. (Patentbl. 1907, 28, 3152). — Das Verfahren besteht darin, daß man die Milch zunächst in bekannter Weise in Sahne und möglichst fettfreie Magermilch trennt und die Magermilch sodann am besten bei einer Temperatur von 20—25° C mit soviel einer konzentrierten Lösung von Natriumpyrophosphat versetzt, daß auf 1 l Magermilch 3—6 g trockenes Pyrophosphat kommen. Nachdem die Milch gallertartig geworden ist, wird der Niederschlag durch Filtration oder Zentrifugieren von der Flüssigkeit getrennt, und zur letzteren die Sahne, wie üblich, wieder hinzugefügt. Die einzige Veränderung der Milch besteht also nach diesem Verfahren darin, daß das Kasein ohne Hitze oder erhöhten Druck nur durch die Einwirkung der geringen Phosphatmengen zerlegt und der dabei unlöslich gewordene kleinere Teil abgeschieden wird. Die auf diese Weise gewonnene Milch ist sowohl im rohen, wie auch im gekochten Zustande sehr leicht verdaulich; sie enthält alle Milchbestandteile, mit Ausnahme des Kaseins in unveränderter Form und annähernd in den gleichen Mengenverhältnissen wie die Frauenmilch, und ist infolgedessen ein vollkommener Ersatz für Muttermilch.

Universal Milk Powder Company, Limited in London: Verfahren zur Herstellung löslicher Trockenmilch. D.R.P. 193264 vom 18. Mai 1904. (Patentbl. 1908, 29, 576).— Den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet ein Verfahren zum Neutralisieren von Milch, welche der Trocknung unterworfen werden soll. Zu diesem Zweck wird der Milch vor oder während des Eindampfens Kalk in Form der Kalkverbindungen der höheren Alkohole und Zuckerarten, im besonderen Calciumsaccharat, zugesetzt. Die Anwendung desselben hat den ferneren Vorteil, daß bei der Umsetzung dieses Körpers nur Zucker frei wird und somit der Milch kein durchaus fremder Stoff zugeführt wird. An Stelle des Calciumsaccharats können eventuell mit gleichem Erfolge die anderen Calciumverbindungen der höheren Alkohole und Zuckerarten treten.

Alexander Bernstein in Berlin: Verfahren zur Herstellung eines Klebstoffs aus Kasein. D.R.P. 190658 vom 24. September 1905. (Patentbl. 1907, 28, 3186). — Der Zweck des Verfahrens ist die Herstellung einer Verbindung des Kaseins in Vermischung mit Silikatverbindungen von Metallen in kolloidalem Zustande, welche zusammen einen Klebstoff von hoher Bindekraft darstellen. Um dies zu erreichen, wird zuerst das feuchte Kasein entweder in der Magermilch selbst oder nach Ausscheidung aus der Magermilch durch Zusatz von Alkalien oder Alkalisalzen in bekannter Weise in Lösung gebracht und dieser Flüssigkeit alsdann zunächst die Chloridverbindung eines Metalles, wie z. B. Calcium, Barium oder Magnesium im Überschuß und dann Natron- oder Kaliwasserglas zugefügt. Dem so erhaltenen, aus kieselsaurer Magnesia und einer Metall-Kaseinverbindung bestehenden Klebstoff können in bekannter Weise Glycerin, Harze und dergl. zugesetzt werden. — Der eingetrocknete Klebstoff bildet einen festen undurchsichtigen Körper, welcher ähnlich wie Leim in kaltem Wasser quillt und in warmem Wasser löslich ist.

Ebonit-Gesellschaft m. b. H. in Berlin: Verfahren zur Herstellung einer in neutralen, sauren oder alkalischen Flüssigkeiten unlöslichen plastischen Masse aus Kasein durch Behandlung mit Säuren. D.R.P. 191125 vom 16. Dezember 1902. (Patentbl. 1908, 29, 130.) — Diese Masse wird dadurch erhalten, daß man dem von Milchzucker vollständig befreiten Kasein eine geeignete Säure, z. B. Salzsäure in so geringer Menge zusetzt, daß das in der Wärme geschmolzene Produkt beim Erkalten in der umhüllenden Form zu einer vollständig homogenen Gallerte erstarrt, die in bekannter Weise mit Formaldehyd gehärtet und danach getrocknet wird.

Dr. N. Gerber's Co. m. b. H. in Leipzig: Verfahren zur Fettbestimmung in Milch und Molkereiprodukten. D.R.P. 192767 vom 27. Mai 1906. (Patentbl. 1908, 29,

390.) — Zur klaren Abscheidung des Fettes bei Milchfettbestimmungen bediente man sich nach Freilegung des Fettes bisher als fettlösender Mittel der Alkohole der Fettreihe, z. B. Amylalkohol, Isobutylalkohol oder der Gemische derselben. Die vorliegende Erfindung besteht nun darin, daß als fettlösende Mittel entweder Ketone für sich oder, um die Anwendung der Ketone den bereits im Handel befindlichen Fettprüfern und der sonstigen Apparatur anzupassen, die Ketone in Mischung mit Alkoholen der Fettreihe benutzt werden. In beiden Fällen macht sich die Verwendung von Ketonen dadurch deutlich bemerkbar, daß die Resultate eine größere Konstanz aufweisen als bei Verwendung von Alkoholen oder Gemischen von solchen. Als Beispiel der Verwendung von Ketonen kann das nachfolgende dienen: 5 ccm Milch, 15 ccm kaseinlösende Flüssigkeit, 1,2 ccm Methyläthylketon. Als Ausführungsbeispiel, bei welchem auf die gebräuchlichen Fettprüfer Rücksicht genommen wird, wird nachstehendes angeführt: 10 ccm Milch, 11 ccm kaseinlösende Flüssigkeit, 0,9 ccm Ketongemisch. Als derartige Ketongemische werden nachstehende Beispiele angegeben: Beispiel I: 18 Teile Amylalkohol, 32 Teile Methyläthylketon, 10 Teile Äthylalkohol. — Beispiel II: 4 Teile Butylalkohol, 5 Teile Methyläthylketon. *A. Oelker.*

Mehle und Backwaren.

Sherman Leavitt und **J. A. LeClerc**: Phosphorsäureverlust beim Veraschen von Cerealien. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1908, **30**, 391—394). — Die Versuche der Verff. ergaben, daß die Glühtemperatur beim Veraschen von Cerealien, solange sie nicht bis zum Schmelzen getrieben wird, ohne Bedeutung ist, wenn nur der Aschengehalt festgestellt werden soll. Sobald es sich aber um Bestimmung des Phosphors als Phosphorsäure in der Asche handelt, muß mit größter Vorsicht die Temperatur so niedrig gehalten werden, daß der gebundene Phosphor nicht zur Verflüchtigung gelangt. *C. A. Neufeld.*

A. Rammul: Untersuchung von 100 Roggenmehlproben auf die Anwesenheit von Mutterkorn. (Westn. obscht. gigienyi 1904, 1542—1606.) — Da das Jahr 1902 sehr reich an Regen war und auf den Roggenfeldern in den Ostseeprovinzen mehr als gewöhnlich Mutterkorn zu sehen war, wurde vom Verf. das in Dorpat (Jurjew) im Handel befindliche Roggenmehl im Herbste desselben Jahres und im darauffolgenden Jahre auf Mutterkorn untersucht. Die Anwesenheit von Mutterkorn wurde nach Hoffmann-Hilger festgestellt; die quantitative Bestimmung wurde nach Vogl ausgeführt. Die im Getreide, hauptsächlich im Hafer der Ostseeprovinzen vorkommenden Wickenarten (Vicia cracca, sativa vulgaris, sativa leucosperma und villosa) konnten beim Verfahren nach Hoffmann-Hilger die Anwesenheit von Mutterkorn nicht vortäuschen, da ihr Farbstoff in mit Schwefelsäure angesäuertem Äther sich als unlöslich erwies. Beim Verfahren nach Vogl gab nur die Vicia villosa eine himbeerrote Farbe ab, die aber bei Sodazusatz, zum Unterschiede vom Mutterkornfarbstoff, nicht in Violett, sondern in Grüngelb überging. — Von den 100 untersuchten Mehlproben enthielten 22 Proben Mutterkorn; über 0,1 % bis 0,75 % wurden in 8 Mehlproben gefunden. Von 82 aus den Handlungen gekauften Mehlproben, von denen viele aus dem Inneren von Rußland stammten, enthielten Mutterkorn 9 %; unter 10 Mehlproben, die von Bauern vom Markte gekauft worden waren und sicher aus den Ostseeprovinzen stammten, enthielten dagegen 9 Proben Mutterkorn. Daß Erkrankungen infolge des Genusses von mutterkornhaltigem Brote in den Ostseeprovinzen doch nicht vorkamen, ist dadurch zu erklären, daß die Landbevölkerung von der Giftigkeit des Mutterkornes unterrichtet ist, daß das Getreide vor dem Mahlen gut gesiebt wird und das frische Getreide meist erst nach Weihnachten in Gebrauch kommt. *A. Rammul.*

F. J. Alway und **R. M. Pinckney**: Die Wirkung von Stickoxyd auf Weißmehle (Journ. Amer. Chem. Soc. 1908, **30**, 81—85.) — Es ist allgemein anerkannt worden, daß das Bleichen mit Stickoxyden keine bemerkenswerten Veränderungen des Mehles hervorruft, dagegen herrscht keine Übereinstimmung der

Ansichten über den Einfluß des Stickoxyds auf Acidität, Farbe, Geschmack, Geruch und Backfähigkeit. Die Verff. haben nun hierüber neue Untersuchungen angestellt, die zu folgenden Ergebnissen geführt haben. Die gelbe Farbe von Mehlen rührt her von einer sehr kleinen Menge im Fett enthaltenen Farbstoffes. Wenn das Fett ausgezogen wird, werden die Mehle weiß. Durch Belichtung oder Behandlung mit Stickoxyd zerfällt der Farbstoff in eine oder mehrere farblose Substanzen. Fett und Fettlösungen von gebleichtem Mehl sind farblos. Zu stark gebleichte Mehle haben eine gelbe bis bräunlichgelbe Farbe und ebenso ist das Fett dieser Mehle gefärbt. Die Acidität der Mehle wird durch das Bleichen mit Stickoxyd nicht vermehrt, wenn sie nicht zu stark behandelt werden. Die Backfähigkeit des Mehles wird in keiner Weise durch das Bleichen gemindert und das daraus hergestellte Brot unterscheidet sich außer durch seine weißere Farbe durchaus nicht von Brot aus ungebleichtem Mehl. Minderwertige gebleichte Mehle liefern Brot von nicht einladender Farbe. Brot aus gebleichtem Mehl enthält manchmal Nitrite, manchmal nicht, in jedem Falle weniger als das Mehl. Wird durch zu starkes Bleichen das Mehl geschädigt, so wird gleichzeitig auch seine Farbe ungünstig beeinflußt. Minderwertige Mehle werden durch Bleichen den hochwertigen Patentmehlen nicht ähnlich. Manche widerstreitende Anschauungen über die Wirkung des Stickoxyds auf Weizenmehl sind zurückzuführen auf die Untersuchungen von zu stark gebleichten Mehlen. *G. Sonntag.*

W. E. Mathewson: Über die Bestimmung des Gliadins. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1908, **30**, 74—81.) — Die Versuche des Verf.'s zur Verbesserung des Verfahrens der Gliadinbestimmung wurden mit Patentmehlen ausgeführt. Wenn 4 g auf 100 ccm Lösungsmittel (70 %-iger Alkohol) genommen wurden, so wurden an stickstoffhaltiger Substanz 8—17 % mehr extrahiert als bei der Verwendung von 16 g Mehl. Nach sechsstündigem Trocknen im Wassertrockenschrank wurde mit heißer Flüssigkeit fast ebensoviel Gliadin erhalten, mit kaltem Lösungsmittel aber 10—20 % weniger. Reines Gliadin bleibt nach dem Trocknen in verdünntem Alkohol löslich. Glutenin zeigt keine Neigung, Gliadin aus alkoholischer Lösung auszufällen. Normal-Propylalkohol von konstantem Siedepunkt (70°), im Extraktionsapparat angewendet, gab keine genaueren Resultate als die anderen Lösungsmittel. Wasserfreies Phenol löst eine beträchtliche Menge Eiweißstoffe aus Mehl. Die gelöste Substanz ist jedoch nicht reines Gliadin und scheint auch nicht aus Gliadin mit nur einem anderen Protein zu bestehen. *G. Sonntag.*

G. Gastine: Über die Anwendung des polarisierten Lichtes zum mikroskopischen Nachweis der zusammengesetzten Stärkekörner von Reis und Mais im Weizenmehl. (Compt. rend. 1907, **144**, 35—37.) — Verf. prüfte neuerdings die nach dem früher von ihm beschriebenen Verfahren vorbereiteten mikroskopischen Präparate (**Z.** 1907, **14**, 420) im einfachen oder nach Durchgang durch eine Gipsplatte gefärbten polarisierten Licht. In beiden Fällen bieten zusammengesetzte Stärkekörner charakteristische, von der Regelmäßigkeit der Gestalt und gegenseitigen Lage der Stärkekörner herrührende Bilder. Im dunklen Feld des einfachen polarisierten Lichtes erscheinen die Stärkekörner des Reismehls oder die aus mehreren Zellen bestehenden Bruchstücke glänzend farbig und mit granitartiger Struktur. Im gefärbten polarisierten Licht bilden die vom Kern ausgehenden gekreuzten blauen und hellorangefarbigen Streifen ein charakteristisches Netz, dessen Textur je nach der Größe der Stärkekörner verschieden ist. Maismehl enthält Stärkekörner von ziemlich verschiedenartiger Gestalt, aber in jedem aus mehreren Zellen bestehenden Bruchstück bietet sich im polarisiertem Licht das gleiche symmetrische Bild dar; das farbige Netz zeigt im Vergleich zu dem bei Reis beobachteten viel weitere Maschen. Hirse, Buchweizen, Samen von Unkraut und andere verhalten sich ähnlich. Leguminosenmehl ist an der Form der Stärkekörner und an ihrer sehr glänzenden

Polarisation zu erkennen. Die linsenförmigen Getreidestärkekörner polarisieren kräftig, wenn sie die Aufsicht der Kante, schwach, wenn sie die der Fläche darbieten; Haufen dieser Stärkekörner zeigen im polarisierten Licht das für zusammengesetzte Stärkekörner charakteristische Netz nicht. Die in Wasser oder verdünntem Glycerin auch bei polarisiertem Licht sichtbare Schichtung ist nach Entwässerung und Einbettung in Canadabalsam nicht mehr erkennbar. *G. Sonntag.*

H. Strunk: Untersuchungen über das Schlüter'sche Vollkornbrot. (Veröffentl. a. d. Gebiete des Militär-Sanitätswesens 1908, **38**, II, 35—52.) — Die Untersuchungen erstreckten sich auf die Zusammensetzung der Produkte des Mahlverfahrens und auf die Veränderungen, welche die Kleie durch das Aufschließungsverfahren erfahren hatte, auf die Nachprüfung der Backvorschrift und auf die Ausnutzbarkeit im Vergleich mit dem heutigen Soldatenbrot. Die Mahlprodukte stammten von einer stickstoffärmeren Roggensorte. Bei dem Aufschließungsverfahren werden größere Mengen Maltose gebildet und infolgedessen die wasserlösliche Substanz vermehrt; die Cellulose bleibt unverändert. Die Behauptung, daß die Aleuronatkügelchen der Kleberzellenschicht durch das Verfahren frei werden, ist nur insoweit berechtigt, als die aufgeschlossene Kleie leichter zu feinem Mehl vermahlen werden kann, als die nicht aufgeschlossene. Die Phosphate werden durch die feinere Vermahlung der Verdauung zugänglicher gemacht und deshalb auch besser ausgenutzt. Vom bäckereitechnischen Standpunkt ist das Verfahren als Vervollkommnung anzusehen. Der Geschmack des Schlüter-Brotes ist aromatischer als der des Soldatenbrotes, auch ist es im allgemeinen bekömmlicher. Die Ausnutzbarkeit der Stickstoffsubstanz erreichte in dem Schlüter'schen Vollkornbrot nicht denselben Grad, wie in dem Soldatenbrot. Dagegen wurde die Resorbierbarkeit der Mineralstoffe, besonders der Phosphorsäure, beträchtlich erhöht. Der vom Schlüter-Brot herrührende Kot war immer wasserärmer als der vom Soldatenbrot. Durch das Schlüter'sche Brotbereitungsverfahren werden also tatsächlich einige Vorteile erzielt. Die Untersuchung der bei den Ausnutzungsversuchen verwendeten Schlüter- und Soldaten-Brote ergab für die Trockensubstanz nachstehende Mittelwerte:

Nähere Bezeichnung	Prozentuale Zusammensetzung					Durchschnittliche prozentuale Ausnutzung				
	Stickstoff	Kohlenhydrate (Differenz)	Asche	Phosphorsäure	Kochsalz in der Asche	Trokkensubstanz	Kohlenhydrate	Stickstoff	Asche	Phosphorsäure
Schlüterbrot	1,46	88,46	2,43	0,806	0,80	88,40	93,20	55,68	54,30	46,19
Soldatenbrot	1,55	88,25	2,27	0,565	1,21	89,85	93,83	66,04	55,54	43,62

J. Clement.

Harry Snyder: Einfluß von Düngemitteln auf die Zusammensetzung von Weizen. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1908, **30**, 604—608.)

E. Léger: Über einige Derivate des Hordenins. (Compt. rend. 1907, **144**, 208—210; Chem. Zentrbl. 1907, I, 1054; auch Journ. Pharm. Chim. 1907, [6] **25**, 273—283.)

Patente.

Adolf Heck in Neustadt a. Hdt.: Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Perlsago. D.R.P. 193089 vom 12. August 1906. (Patentbl. 1908, **29**, 510.) — Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Perlsago, bei welchem das bisher übliche Antrocknen des Rohsagos vermieden und die Herstellung selbst wesentlich erleichtert und gesichert wird. Das Verfahren wird in der Weise ausgeführt, daß über die feuchte Sagomasse eine Schicht eines anderen geeigneten Materials, z. B. grießiges Kartoffelmehl, gebreitet wird, unter welcher die Sagokörner vor dem Verkleistern geschützt werden. Der Zweck der Trockenschicht ist der, die Wirkung des Dämpfens auf die unter der Trockenschicht

liegenden Sagokörner so abzuschwächen, daß die Körner durch die trockene Mehlschicht vor dem völligen Verkleistern, d. h. Zerfließen zu einer breiartigen Masse infolge Zuführung von zu viel Wasser geschützt werden und nur die gewünschte gummiartige Konsistenz erhalten.
A. Oelker.

Spirituosen und Essig.

L. Rivière: Anwendung kalifreier Melassen zur Alkoholherstellung. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1907, **24**, 1394—1395). — Die Entfernung der Potasche aus den Melassen vor der Vergärung bietet eine Reihe von Vorteilen: Die Gärung findet leichter statt, da beim Ausfällen mittels Kieselfluorwasserstoffsäure Salze und organische Stoffe niedergeschlagen werden, die die vollständige Vergärung des Zuckers hindern; es wird deshalb eine größere Ausbeute an Alkohol besserer Qualität erzielt. Zusatz von Schwefelsäure wird überflüssig. Aus dem Kieselfluorkalium kann die Kieselfluorwasserstoffsäure leicht wieder gewonnen werden, sodaß die Kosten des Verfahrens gering sind. Der Wert der Pottasche wird durch das Freisein von Sulfat erhöht. Von Pottasche befreite Melassen sind auch für andere Zwecke mit Vorteil verwendbar. *G. Sonntag.*

Die Bezeichnung von Whisky, seinen Verschnitten, Mischungen und Nachmachungen. (U. S. Dep. Agric; Bur. of Chem.; Food Inspection Decision 65.) — Über die richtige Art der Bezeichnung von Whisky usw., wie sie den Bestimmungen des Food and Drugs Act vom 30. Juni 1906 entspricht, wurde das juristische Gutachten des General-Staatsanwaltes (Attorney-General) vom Staatssekretär für Landwirtschaft eingefordert. Die auf dieses Gutachten gegründete Entscheidung erhält deshalb besondere Wichtigkeit, weil jenes vom Präsidenten Th. Roosevelt besonders genehmigt und unterzeichnet ist. Die Entscheidung bestimmt folgendes: Unter der Bezeichnung „Whisky" ist reiner, unverfälschter Whisky zu verstehen. Ein Gemisch von zwei oder mehreren reinen Whiskys ist als „Whisky-Verschnitt" (Blended Whisky oder blended whiskies) zu bezeichnen. Denn unter Verschnitt (blend) ist nur eine Mischung zweier oder mehrerer gleichartiger, denselben Namen tragender Stoffe zu verstehen. Ein Gemisch von reinem Whisky mit Äthylalkohol, welches jedoch ersteren in genügender Menge enthalten muß, um von einer „Mischung" reden zu können, ist zu bezeichnen als „Mischung von reinem Korndestillat" (compound of or compounded with pure grain destillate). Denn der Ausdruck „Mischung" (compound) umfasst ungleichartige Stoffe. Nachgemachter Whisky ist als solcher zu bezeichnen. *C. A. Neufeld.*

C. A. Crampton und **L. M. Tolman:** Studien über die Veränderungen von Whisky beim Lagern in Holzfässern. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1908, **30**, 98—136.) — Die Verff. haben 31 Fässer mit jungem Branntwein aus ebenso vielen verschiedenen Brennereien in ebenso vielen verschiedenen Lagerhäusern 8 Jahre lang aufbewahrt. Jedes Jahr wurde eine Probe aus jedem Fasse entnommen und in Glasflaschen beiseite gesetzt. Die Bestimmungen von Alkohol, Trockenrückstand, Färbung des reinen Branntweins, der durch ätherlöslichen und wasserlöslichen Farbstoff (Caramel) verursachten Färbung wurden sofort ausgeführt, die vollständigen Analysen der Probe dagegen am Ende der Aufbewahrungszeit. Die Herstellungsart von jedem der Branntweine ist angegeben. Die analytischen Daten sind ausführlich in 15 Tabellen und 5 graphischen Darstellungen mitgeteilt. Es kann hier nur eine Tabelle wiedergegeben werden, enthaltend die Mittelwerte für sämtliche Proben (a), für Kornbranntwein (b) und für Bourbon-Whisky (hauptsächlich aus Mais) (c) gesondert in g pro 100 l und auf das ursprüngliche Volumen der Branntweine berechnet, um den Einfluß der Konzentration während des Lagerns auszuschalten:

Branntweine	Alter	Farbe	Trockensubstanz	Säure (als Essigsäure berechnet)	Ester (als Essigester berechnet)	Aldehyde (als Acetaldehyd berechnet)	Furfurol	Fuselöl
a	frisch	—	20,0	6,4	15,0	4,03	0,71	96,8
b	„	—	13,6	4,7	13,7	4,91	0,97	83,2
c	„	—	26,0	7,7	17,2	3,26	0,44	108,6
a	1 Jahr	7,3	101,5	37,8	29,9	7,08	1,5	106,2
b	„ „	8,4	114,6	41,8	35,3	8,71	1,7	106,8
c	„ „	6,4	90,1	34,4	24,9	5,55	1,3	105,8
a	2 Jahre	8,6	124,2	46,1	42,9	8,34	1,7	108,1
b	„ „	10,6	133,6	49,8	49,3	9,02	1,9	109,7
c	„ „	6,7	114,8	42,7	37,3	7,78	1,4	107,3
a	3 Jahre	10,2	140,2	51,1	48,4	9,47	1,8	106,3
b	„ „	11,5	150,4	54,4	54,3	9,80	2,2	104,4
c	„ „	8,3	130,7	47,8	42,5	9,15	1,5	107,3
a	4 Jahre	10,2	140,4	51,6	50,9	10,2	1,9	104,3
b	„ „	11,6	153,1	54,2	57,2	11,2	2,2	102,0
c	„ „	8,9	127,7	48,9	45,0	9,3	1,5	106,3
a	5 Jahre	11,1	149,2	52,2	51,1	10,2	1,9	100,4
b	„ „	12,2	158,8	54,8	57,5	11,3	2,5	100,1
c	„ „	10,0	140,2	49,8	45,0	9,2	1,5	100,7
a	6 Jahre	11,1	151,4	53,2	50,7	10,2	1,9	104,7
b	„ „	12,3	161,0	54,8	55,5	11,3	2,4	105,9
c	„ „	10,1	142,5	51,8	45,2	9,1	1,4	103,8
a	7 Jahre	11,1	154,0	52,2	51,1	9,8	1,8	99,9
b	„ „	12,0	161,3	51,9	56,6	10,6	2,2	98,8
c	„ „	10,2	147,1	52,4	46,4	9,0	1,4	101,6
a	8 Jahre	10,5	155,2	53,1	50,9	9,6	1,8	98,0
b	„ „	11,1	163,8	52,6	56,7	10,6	2,2	99,0
c	„ „	10,0	147,7	53,6	45,9	8,8	1,5	97,1

Die Verff. ziehen aus ihren Versuchen nachstehende Schlüsse: Es bestehen wichtige Beziehungen zwischen den Werten für Säuren, Ester, Färbung und Trockensubstanz im richtig gelagerten Whisky, die ihn von künstlichen Gemischen und von jungem Branntwein unterscheiden. Alle Bestandteile erleiden Veränderungen während des Alterns, deren Ergebnis der reife Whisky ist. Der Gehalt an höheren Alkoholen steigt nur im Verhältnis der zunehmenden Konzentration. Der Gehalt an Säuren und Estern erreicht einen Gleichgewichtszustand, der nach drei oder vier Jahren bestehen bleibt. Das charakteristische Aroma des amerikanischen Whiskys stammt fast vollständig von den angekohlten Fässern her, in denen er aufbewahrt wird. Korn-Whisky besitzt einen höheren Gehalt an Trockensubstanz, Säure, Estern u. s. w. als der Bourbon-Whisky, was sich daraus erklärt, daß ersterer allgemein in geheizten Lagerräumen heranreift, während letzterer in ungeheizten Räumen gelagert wird. Die Geschmacksverbesserung, die nach dem vierten Jahre einsetzt, beruht größtenteils auf

der Konzentration. Die ölige Beschaffenheit des reifen Whiskys rührt von den Extraktstoffen aus den angekohlten Fässern her, denn sie mangelt meist den in nicht angekohlten Fässern aufbewahrten Whiskys. Der sogenannte „Körper" des Whiskys wird hauptsächlich bedingt durch die aus dem Holz stammenden Extraktivstoffe.

G. Sonntag.

L. Mathieu: Über Änderungen des Volumens und des Alkoholgehaltes von Branntweinen während des Alterns. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1907, **24**, 1687—1688.) — Die Erscheinung der Unveränderlichkeit (oder gar einer Zunahme) des Volumens bei gleichzeitiger Abnahme des Alkoholgehaltes von Branntweinen erklärt sich aus der Absorption von Wasser aus feuchter Luft. Da dieselbe Erscheinung auch bei in geschlossenen Fässern befindlichem Branntwein auftritt, die in feuchter Luft lagern, so muß angenommen werden, daß eine Absorption von Wasser durch die Faßwände hindurch stattfindet. *G. Sonntag.*

H. Kreis: Beitrag zur Untersuchung der Trinkbranntweine. — (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 999—1001). — Nachdem Verf. zunächst die zurzeit noch herrschende Unsicherheit auf dem Gebiete der Branntweinanalyse besprochen hat, äußerte er sich dahin, daß der Gehalt eines Branntweines an höheren Alkoholen innerhalb gewisser Grenzen geeignet sei, über die Natur desselben Aufschluß zu geben. Das zur Bestimmung der höheren Alkohole benutzte Verfahren nach B. Röse ist aber ein sehr umständliches und nur dann zuverlässig, wenn mit der peinlichsten Sorgfalt vorgegangen wird. Verf. hält es deshalb für wünschenswert, eine andere, einfachere und schnellere Methode zur Bestimmung der höheren Alkohole zu besitzen und wäre es nur zur Kontrolle der Ergebnisse der Röse'schen Methode. Er glaubt in der Methode von A. Komarowsky (**Z.** 1904, **7**, 568), welche von ihm in Gemeinschaft mit Roth für die colorimetrische Bestimmung der höheren Alkohole in Branntweinen umgearbeitet wurde, ein für die Vorprüfung und zur Kontrolle der Röse'schen Arbeitsweise geeignetes Verfahren gefunden zu haben. Er arbeitet wie folgt: Eine genügende Menge Branntwein wird mit 5% Natronhydrat in 40%-iger wässeriger Lösung während einer halben Stunde am Rückflußkühler erhitzt und dann bis auf einen kleinen Rest abdestilliert. Sofern ein extrakthaltiger Branntwein vorliegt, hat dieser Operation eine Destillation vorauszugehen. Das Destillat des mit Natronlauge behandelten Branntweines wird auf genau 30 Vol.-% eingestellt, worauf die colorimetrische Bestimmung sofort vorgenommen werden kann. Zu diesem Zwecke bringt man in einen Stöpselcylinder 5 ccm Destillat, fügt 0,5 ccm einer frisch bereiteten 1%-igen alkoholischen Lösung von Salicylaldehyd und 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu, schüttelt um und lässt bis zum Erkalten verschlossen stehen. Die colorimetrische Vergleichung hat mit Typen von bekanntem Gehalt an höheren Alkoholen zu geschehen, die aus Branntwein derselben Art nach oben beschriebenem Verfahren hergestellt worden sind. Die Vergleichslösungen müssen gleichzeitig mit den zu untersuchenden Proben angesetzt werden. Wenn es sich um Serienanalysen handelt, so kann man sich allenfalls damit begnügen, die zu untersuchenden Destillate mittels eines Types darauf zu prüfen, ob sie mehr oder weniger als 1 Vol.-% höherer Alkohole enthalten. — Verf. macht einige kritische Bemerkungen zu dem Kapitel der Analyse der Branntweine im Schweizerischen Lebensmittelbuche. Bei der Prüfung auf Furfurol hält er es für zweckmäßiger, Eisessig statt Salzsäure als Kondensationsmittel anzuwenden. Ferner ist im Abschnitte Fuselölbestimmung das spzifische Gewicht des 30%-igen Alkohols unrichtig angegeben; das angegebene spezifische Gewicht 0,96564 bei 15° ist der Hehner'schen Tabelle entnommen, welche sich aber auf 15,5°C bezieht; das spezifische Gewicht des 30%-igen Alkohols ist nach der Tabelle von Windisch genau 0,96558. Endlich hält Verf. es für dringend notwendig, daß an Stelle des Satzes: „Bei den Trink-

branntweinen hat für gewöhnlich der Bestimmung des Fuselöls eine Destillation mit Kalilauge vorauszugehen“ eine genauere Vorschrift Platz greife, da in den meisten Fällen eine bloße Destillation mit Kalilauge nicht genüge, um die Ester zu verseifen und die Aldehyde zu zerstören. Verf. kocht $^{1}/_{2}$ Stunde am Rückflußkühler mit 5% Ätznatron vom Volumen des Branntweins in Form von 40%-iger wässeriger Natronlauge; außerdem werden Branntweine mit hohem Extrakt vor der Alkalibehandlung abdestilliert. Die Beobachtung des Verf.'s, daß die Färbungen, welche man mit Destillaten aus Trinkbranntwein erhält, ganz andere Farbentöne und andere Intensitäten besitzen, als entsprechende Lösungen von Isoamylalkohol, sowie daß auch die Farbentöne der verschiedenen Arten von Trinkbranntwein voneinander verschieden sind, führten dazu, für jede Art von Trinkbranntwein einen besonderen Vergleichstyp herzustellen und die vergleichende Prüfung nur mit solchen auszuführen. — Schließlich verweist Verf. auch noch darauf, daß die Komarowsky'sche Reaktion überall da mit Vorteil werde angewendet werden können, wo es sich darum handelt, höhere Alkohole rasch nachzuweisen und zu bestimmen. Er bezeichnet die im Schweizerischen Lebensmittelbuche angegebene Methode zum Nachweise künstlicher Fruchtäther nicht als ganz einwandfrei. Die Untersuchung einer Anzahl von natürlichen und künstlichen Fruchtessenzen ergab die allerdings noch durch Versuche mit einwandfreiem Material zu bestätigende Beobachtung, daß natürliche Fruchtessenzen auch höhere Alkohole enthalten und zwar zuweilen mehr als wie die künstlichen Fruchtäther. *H. Röttger.*

H. Kreis: Vorschrift zur Prüfung des bei der Komarowsky'schen Reaktion zu verwendenden Salicylaldehydes. (Chem.-Ztg. 1908, **32**, 149.) — Hat man fuselfreien Alkohol zur Verfügung, so macht man am einfachsten einen blinden Versuch, indem man 5 ccm Alkohol (95%) mit 0,5 ccm der 1%-igen Salicylaldehydlösung und 10 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und nach dem Umschütteln bis zum Erkalten stehen läßt. Mit reinem Salicylaldehyd wird eine pikrinsäuregelbe Lösung erhalten, die auch nach dem Erkalten keinen rötlichen Ton annimmt. Ist kein fuselfreier Sprit zur Hand, so vermischt man 3 Tropfen Salicylaldehyd mit 10 Tropfen conc. Schwefelsäure. Reiner Salicylaldehyd färbt sich damit nur hellorangerot, unreine Präparate liefern mehr oder weniger dunkle, braunrote Färbungen. Setzt man sodann 5 ccm Alkohol (95%) hinzu, so entsteht bei reinem Salicylaldehyd eine vollkommen farblose Flüssigkeit, bei unreinen Präparaten bilden sich rote Lösungen von verschiedener Intensität. *H. Röttger.*

B. Wagner, F. Schultze und **J. Rüb:** Eine vereinfachte Methode zur Bestimmung des Vergärungsgrades von Brennereimaischen mit dem Zeiß'schen Eintauchrefraktometer. (Chem.-Ztg. 1908, **32**, 297—298.) — Die Durchschnittsprobe der zu prüfenden Maische wird zur Entfernung der Kohlensäure einige Minuten kräftig geschüttelt und zum Absetzen kurze Zeit beiseite gestellt. Nunmehr filtriert man etwa 25—30 ccm mit bedecktem Trichter ab; 5—10 ccm dienen zur Bestimmung des Refraktionswertes, während man genau 20 ccm des Filtrates in einer Porzellanschale auf einem Asbestteller zur Verjagung des Alkohols auf die Hälfte eindampft und bei derselben Temperatur, wie bei der Refraktion der alkoholhaltigen Maische mit Wasser wieder auf 20 ccm auffüllt und ebenfalls den Refraktionswert bestimmt. Zur Differenz der beiden Refraktionswerte wird noch der Refraktionswert des Wassers nach einer Tabelle (siehe im Original), bei 17,5° = 15, hinzuaddiert und aus der Alkoholtabelle der Prozentgehalt der Maische abgelesen. Aus der zweiten Refraktion läßt sich auch der Extraktgehalt bestimmen und die Aufstellung einer genauen Tabelle bewerkstelligen; einstweilen dürfte die Wagner'sche Tabelle (1903) für den Zweck ausreichen. Vergl. hierzu die beiden nachfolgenden Referate.
H. Röttger.

A. Frank-Kamenetzky: Über die indirekte Bestimmung des Alkohols auf refraktometrischem Wege. (Chem.-Ztg. 1907, **32**, 569—570). — Die indirekte refraktometrische Bestimmung des Alkohols in Maischen, Weinen, Likören u. dgl. aus der Differenz der Refraktion dieser Flüssigkeiten vor und nach dem Verjagen des Alkohols, wie es Wagner, Schultze und Rüb (vergl. das vorstehende Referat) vorschlagen, ist aus folgenden Gründen zu verwerfen: Bei Betrachtung der Wagnerschen „Tabellen zum Eintauchrefraktometer 1907, S. 42" ergibt sich, daß bis etwa 50 Vol.-% auf 0,1 Refraktometergrad 0,06—0,1 Vol.-% Alkohol fallen. Von da ab wird die Tabelle immer unempfindlicher; die Mengen Alkohol, welche 0,1 Refraktometergrad entsprechen, werden immer größer, sie steigen auf 0,12—0,15—0,18 bis 0,20—0,25—0,30—0,40 bis auf 1,04 Vol.-%. Dazu kommen noch die unvermeidlichen Ablesungsfehler, insbesondere bei den oft dunklen und zum Teil trüben Extrakten. Wenn nun schon die direkte refraktometrische Alkoholbestimmung zu solchen Differenzen führen kann, wieviel mehr wird dann die indirekte Methode, insbesondere bei alkoholischen Flüssigkeiten, ungenau werden können und müssen. Verf. erläutert dies an Beispielen. *H. Röttger.*

A. Frank-Kamenetzky: Refraktometrische Kognak-Analyse. (Zeitschr. öffentl. Chem. 1908, **14**, 185—194.) — Nachdem die Ackermann'sche refraktometrische Schnellmethode der Bieranalyse, die gleichzeitige Alkohol- und Extraktbestimmung im Biere aus dem spezifischen Gewichte und der Refraktion, sich gut bewährt hat, arbeitete Verf. in ähnlicher Weise eine refraktometrisch-aräometrische Methode zur Untersuchung von Brennereimaischen aus (Z. 1908, **16**, 268). Von Mansfeld (Österr. Chem.-Ztg. 1905, **30**, 546) und Utz (Allgem. Chem.-Ztg. 1906, 806) ist das Verfahren auf die Weinanalyse übertragen und Verf. hat nun auch ein Verfahren zur refraktometrischen Untersuchung des Kognaks bekannt gegeben. Durch Vergleich des auf pyknometrischem Wege ermittelten Alkoholgehaltes der Destillate aus einer Reihe von Kognakproben mit der Wagner'schen Alkoholtabelle (Tabellen zum Eintauchrefraktometer von B. Wagner, Sondershausen 1907) wurde festgestellt, daß die Werte meist recht gute Übereinstimmung zeigten gegenüber den widersprechenden Beobachtungen von H. Matthes (Z. 1902, **5**, 1037) bei Wein und von Ackermann bei Bier (Zeitschr. ges. Brauw. 1905, **28**, 259). Nachdem sodann die Untersuchung einer Anzahl von Extrakten aus verschiedenen Kognakproben die Aufstellung einer Extrakttabelle ermöglichte, wurde zur Berechnung der Tabellen geschritten, welche nun gestatten, allein aus dem spezifischen Gewichte und der Refraktion eines Kognaks seinen Alkoholgehalt ohne weiteres abzulesen. — Man bestimmt nach irgend einer verläßlichen Methode (auf pyknometrischem Wege oder mit der Westphal'schen Wage etc.) das spezifische Gewicht des Kognaks bei 15° C und gleichzeitig die Refraktion bei 17,5° C. Der Gehalt an Volumprozenten Alkohol wird aus der Wagner'schen Tabelle entnommen. Zur Bestimmung des Extraktgehaltes entnimmt man aus der Alkoholtabelle von Wagner den auf den ermittelten Alkoholwert entfallenden Refraktometerwert und subtrahiert denselben von der Refraktion des Kognaks; die Differenz + 15 (Refraktion des Wassers bei 17,5° C) gibt die Refraktion des gesuchten Extraktes: $r' = (R - r) + 15$; den entsprechenden Wert (g in 100 ccm) findet man in der im Originale aufgeführten Extrakttabelle für Kognak. Verf. macht darauf aufmerksam, daß die indirekte Methode nur auf die Ermittelung des Extraktes, nicht aber des Alkohols Anwendung finden darf. Die Bestimmung des Alkohols aus der Differenz der Refraktionen der alkoholhaltigen und entgeisteten Flüssigkeit, von Riegler (Zeitschr. analyt. Chem. 1896, **35**, 27) für Wein vorgeschlagen, von Wagner, Schultze und Rüb (vergl. das vorletzte Referat) allgemein empfohlen, ist wegen der unvermeidlichen Ablesungsfehler beim Refraktometrieren und wegen des verschiedenen Lichtbrechungsvermögens von Alkohol und Extrakt unter allen Umständen zu verwerfen,

wie sich auch aus der früheren Untersuchung von etwa 100 Maischen (Z. 1908, **16**, 268) ersehen läßt. Die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der vorgeschlagenen refraktometrischen Methode wird durch Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse von 25 Kognakproben bewiesen. *H. Böttger.*

Launcelot W. Andrews: Die Refraktometer-Anzeigen von Alkohol-Wasser-Gemischen. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1908, **30**, 353—360.) — Leach und Lythgoe haben mittels des Zeiß'schen Eintauchrefraktometers die Brechungsindizes von wässerigen Lösungen von Methyl- und Äthylalkohol bestimmt (Z. 1907, **13**, 61). Sie haben jedoch dabei die Methode, nach welcher der Alkoholgehalt ermittelt wurde, nicht angegeben. Bei fast absolutem und sehr konzentriertem Alkohol kann die Konzentration genauer mit Hilfe des Refraktometers festgestellt werden, als mittels des spezifischen Gewichtes. Der Verf. hat daher neue Bestimmungen der Refraktometeranzeigen ausgeführt, indem er von absolutem Alkohol ausging und diesen mit bekannten Mengen Wasser versetzte. Nach seinen Versuchen hat der mit Hilfe von geglühtem Marmor hergestellte und von Aldehyden befreite absolute Alkohol dasselbe spezifische Gewicht, dasselbe Brechungsvermögen und dieselbe kritische Lösungstemperatur wie ein Alkohol, der mittels Magnesiumamalgam oder metallischem Kupfer entwässert wurde. Die Beobachtung von Crismer, daß die kritische Lösungstemperatur von Alkohol in Kerosin das beste Kriterium für die Trockenheit des absoluten Alkohols sei, wurde vollkommen bestätigt. Für absoluten Alkohol wurden folgende Konstanten festgestellt: Dichte $\frac{25^0}{4^0}$ 0,78510 $\pm$ 0,00001, Zeiß' Eintauchrefraktometer-Anzeige 85,30^0 $\pm$ 0,2 bei 25^0. Brechungsindex (μ) gegen Luft 1,35941 $\pm$ 0,00001 bei 25^0. Brechungsvermögen $\frac{n_D - 1}{d} = 0{,}45833$; $\frac{\mu_D - 1}{d} = 0{,}45779$. Der Verf. hat ferner eine Tabelle aufgestellt, welche die Brechungsindizes gegen Luft und die Refraktometeranzeigen von wässerigem Alkohol von 0—30 % Wasser, sowie die annähernden Temperaturkoeffizienten für dieselben Konzentrationen enthält. Den größten Brechungsindex, 1,363315 bei 25^0, zeigt ein Gemisch von 20,7 % Wasser und 79,3 % Alkohol, dessen Zusammensetzung auffallenderweise fast ganz der Formel $3\,C_2H_6O\,.\,2\,H_2O$ entspricht (berechnet 20,69 % Wasser). *C. A. Neufeld.*

J. Wolff: Zum Nachweis von Methylalkohol. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1907, **24**, 1623—1624.) — Verf. fand, daß bei der Destillation eines Gemisches von Saccharose, Schwefelsäure und Wasser aldehydartige Stoffe entstehen, die mit Dimethylanilin wie die Polymeren des Formaldehyds reagieren. Diese Eigenschaft zeigt nur die Fructose. Bei der Prüfung von Spirituosen, die Saccharose, Invertzucker oder Caramel enthalten, auf Methylalkohol nach dem Trillat'schen Verfahren durch Oxydation mit Chromsäuregemisch ist es daher notwendig, sie vorher zu destillieren. *G. Sonntag.*

Gunnar Heikel: Über die quantitative Bestimmung von Aceton. (Chem.-Ztg. 1908, **32**, 75—76.) — Für die Bestimmung des Acetons werden am häufigsten die Methoden von Krämer und Messinger angewendet, welche darauf beruhen, daß, wenn die verdünnte alkalische Lösung des Acetons mit Jodlösung im Überschusse versetzt wird, es glatt in Jodoform übergeführt wird. Bei Lösungen von reinem Aceton ist die titrimetrische Methode von Messinger einwandfrei. Wird aber Rohaceton, wie es bei der trockenen Destillation des essigsauren Kalkes entsteht, der Messinger'schen Methode unterworfen, so liefern nicht nur Aceton, sondern auch die höheren Ketone und überhaupt die die Gruppen $CH_3-CH(OH)-C$ oder CH_3-CO-C enthaltenden Verbindungen Jodoform; die gefundene Prozentzahl ist daher zu hoch; es kann sogar vorkommen, daß eine Lösung, die gar kein Aceton enthält, als acetonhaltig

angesprochen wird. Die Methode der Acetonbestimmung von G. Denigès (Journ. Pharm. Chim. 1899, **9**, 7) ist gegründet auf die Eigenschaft des Acetons, mit einem großen Überschuß von Merkurisulfat einen krystallinischen Niederschlag von der Formel $[(SO_4Hg)_2\ 3\,HgO]_3\,4\,CO(CH_3)_2$ zu bilden; allein auch manche von den im Rohaceton enthaltenen Nichtacetonkörpern liefern mit Quecksilbersulfat einen derartigen Niederschlag. Nach dem Verf. können aber die beiden Methoden zusammen das erreichen, was keine für sich vermag, nämlich das reine Aceton von den anderen, die Jodoformreaktion gebenden Körpern analytisch zu unterscheiden und ein Bild über die Zusammensetzung der bei der Acetonfabrikation erhaltenen Produkte bezw. Destillationsrückstände und sonstigen Flüssigkeiten, die nach der Messinger'schen Methode als acetonhaltig erscheinen, zu liefern. Wegen der diese Behauptungen stützenden Untersuchungen sei auf das Original verwiesen. — Es sei hier noch bemerkt, daß der Quecksilberacetonniederschlag bei reinen Acetonlösungen völlig weiß ist. Bei der Acetonfabrikation werden aber außer reinem über 99 %-igen Aceton noch 3 Endprodukte erhalten, 1. sogenannte „Ketone", hauptsächlich Methyläthylketon vom Siedepunkte 65—75° C und dem spezifischen Gewichte 0,811—0,815 bei 15° C, 2. leichtes Acetonöl (Siedep. 75—130° C, spez. Gew. 0,82—0,83), 3. schweres Acetonöl (Siedep. 130—250° C, spez. Gew. 0,88—0,89). Bei den Ketonen ist die Farbe des Quecksilberniederschlages gelblich-weiß, bei leichtem Öl braungelb und bei schwerem Öl beinahe braun, wodurch es möglich wird, in kürzester Zeit zu entscheiden, ob die fragliche Flüssigkeit nur reines Aceton enthält oder eine Lösung der höher siedenden Anteile des Rohacetons darstellt. *H. Röttger.*

D. Holde und **G. Winterfeld:** Qualitativer und quantitativer Nachweis kleiner Mengen Benzol in Spiritus. (Mittlg. a. d. Kgl. Materialprüfungsamt 1908, **26**, 154—157.) — Verdünnt man etwa 100 ccm eines 1 % Benzol enthaltenden starken Alkohols bei Zimmerwärme (etwa 20°) mit Wasser bis auf etwa 25 Gewichtsprozent Alkohol, so tritt vorübergehende Trübung und deutlicher, vorher nicht bemerkbarer Benzolgeruch auf. Es ist anzunehmen, dass die vorher durch den konzentrierten Alkohol erniedrigte Dampfspannung des Benzols dadurch, dass die Dampfspannung des Alkohols selbst durch das Verdünnen mit Wasser erniedrigt wird, sich wieder vergrößert. Auf Grund verschiedener Versuche gelangten die Verff. zu folgendem Verfahren zur quantitativen Bestimmung solcher kleinen Benzolmengen in Alkohol: 100 ccm des letzteren werden mit soviel Wasser verdünnt, daß der Alkohol etwa 25 gewichtsprozentig ist (bei anfänglich 92 %-igem Alkohol also etwa 223 ccm Wasser). Die Flüssigkeit wir dann im ½ Liter-Kolben destilliert; die ersten 10 ccm Destillat werden in einer mit Eis gekühlten Saugflaschenvorlage aufgefangen, bei Zimmerwärme mit 10—20 ccm Wasser verdünnt und in möglichst enge Meßzylinder oder eine Bürette gespült, wo der Gehalt an abgesetztem Benzol bei etwa 20° abgelesen werden kann. Die Flüssigkeit unter dem Benzolspiegel, die natürlich auch wenig Alkohol enthält, ist von emulgiertem Benzol getrübt, das sich bei schwacher Erwärmung im Wasserbad löst und eine Fehlerquelle des Verfahrens bedingt. Diese Fehlerquelle ist indessen nahezu konstant; sie beträgt etwa 0,3 %. Wie die angeführten Versuche zeigen, werden mit diesen Verfahren zugesetzte Benzolmengen fast genau wiedergefunden. *C. A. Neufeld.*

Armin Röhrig: Spiritusparfüm. (Bericht der Chemischen Untersuchungsanstalt Leipzig 1907, 43.) — Die Untersuchung eines Spiritusparfümes, das die Wirkung des Denaturierungsmittels aufzuheben geeignet ist, hatte folgendes Ergebnis: Spezifisches Gewicht bei 15° 0,9105, Alkohol 50 Vol.-%, Nitrobenzol 42 %, Amylacetat 7,28 %, Benzaldehyd 1,1 %. *C. Mai.*

Armin Röhrig: Weinessig. (Bericht der Chemischen Untersuchungsanstalt Leipzig 1907, 34—35.) — Um die Verluste an Glycerin und Phosphorsäure, die

der Wein bei der Schnellessigfabrikation erleidet, festzustellen, wurde eine Maische aus 10% Alkohol und 22% Wein über den Essigbildner geschickt, wobei schon nach vier Stunden gebrauchsfertiger Essig erhalten wurde. Die Untersuchung ergab:

	Zu Beginn	Nach 2 Stunden	Nach 4 Stunden
Glycerin . . .	0,528 %	0,446 %	0,444 %
Phosphorsäure .	0,0077 „	0,0076 „	0,0076 „

Es geht daraus hervor, daß die raschere Oxydation eine geringere Verzehrung des Glycerins und der Phosphorsäure und damit eine geringere Einbuße am Gesamtextrakt zur Folge hat. Der Glycerinverlust beträgt 15,9% gegen 31,6% nach dem Orleansverfahren. Der Verlust an Phosphorsäure ist unerheblich, während er nach dem Orleansverfahren 43,5% betrug. *C. Mai.*

A. E. Vinson: Honigessig. (Timely Hints for Farmers N. 60; Deutsche Essigind. 1907, **11**, 216—217 und 223—225.) — Die von den Farmern in Arizona benutzte Methode, Honigessig herzustellen, hat öfter den Verlust sehr großer Mengen von Zuckermaterial, das vergoren werden soll, zur Folge. Einige Arizona-Honigessige enthielten z. B.

	Essigsäure	Unvergorene Stoffe	Asche
Probe 1.	2,11 %	0,87 %	0,29 %
„ 2.	4,24 „	22,81 „	0,39 „
„ 3.	3,81 „	6,58 „	0,44 „

Verf. gibt, nachdem er die hier in Betracht kommenden Vorgänge (alkoholische Gärung, Essiggärung, Faßprozeß, schlechte Gärungen) besprochen hat, folgende Vorschrift für die Herstellung von Honigessig: Zunächst wird der Honig mit soviel Wasser verdünnt, daß die Lösung ein spezifisches Gewicht von 1,048 bis 1,061 besitzt, entsprechend 6,8—8,5° Bé bezw. einer Zuckerlösung von 12—15%. Der so vorbereiteten Flüssigkeit werden nun zunächst Nährsalze und ein wenig Hefe zugesetzt, am besten Ammoniumchlorid und Kaliumphosphat, ungefähr ein Teil von jedem auf 1000 Teile Lösung. In etwa 3—4 Wochen ist die Gärung beendet. Man füllt nun den Wein ab, gibt guten Essig, der ein wenig Essigmutter enthält, hinzu und läßt ihn ungestört bei möglichst gleichbleibender Temperatur von 75—80° Fahrenheit (24—26° C) stehen. In 4—6 Monaten wird ein guter Honigessig gewonnen sein. *H. Röttger.*

Hailer: Weinbau und Kognakfabrikation in den Charentes. Zeitschr. Spiritusindustrie 1907, **30**, 435—436, 447—448, 459, 479, 491—492, 500—501, 511 u. 521.)

Patente.

Dr. Friedrich Sauer in Potsdam: Verfahren zur Reinigung von Rohspiritus durch Ausscheidung von Fuselölen und anderen Verunreinigungen in der Kälte unter Benutzung von Kohlensäure. D.R.P. 190131 vom 1. August 1905 (Patentbl. 1907, **28**, 3119). — Bei diesem Reinigungverfahren wird der Rohspiritus mit Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt und zwar bei einem solchen Druck, daß bei der nachfolgenden Abkühlung der Flüssigkeit auf mindestens —30° C ohne weitere Kohlensäurezufuhr der Druck wenigstens 3 Atmosphären beträgt, wobei alsdann die Ausscheidung der Verunreinigungen erfolgt. Zwecks Trennung derselben von dem Spiritus wird die Flüssigkeit alsdann unter Anwendung von Druck und Kälte in einer Zentrifuge behandelt.

Nitritfabrik, Akt.-Ges. in Köpenick b. Berlin: Verfahren zur Herstellung von Hefe und zum Vergären von Brennereimaischen mit Milchsäure und einer flüchtigen Fettsäure. D.R.P. 185322 vom 23. Juli 1905 (Patentbl. 1907, **28**, 1929). — Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß zu dem mit Milchsäurepilzen oder technischer Milchsäure gesäuerten Hefegut ein Zusatz von Ameisensäure gegeben wird. Die Ameisensäure wirkt anregend auf die Gärtätigkeit der Hefe und konservierend auf die Diastase des Malzes. Sie ist ferner von vorzüglicher Wirkung gegen das Auftreten und die Vermehrung der Säure-

bakterien. Es wird daher bei Verwendung von Ameisensäure stets eine reinere Gärung als bei Benutzung der bisher in den Brennereien üblichen Antiseptika zu erwarten sein. Auch wird der schädliche infizierende Einfluß der bei der Lüftung der Hefe verwendeten Luft, so namentlich bei der Herstellung von Lüftungshefe, beseitigt. Endlich wird der Malzverbrauch infolge der konservierenden Wirkung der Ameisensäure auf die Diastase geringer bemessen werden können als bisher.

Albert Wenck in Groß-Lichterfelde-West b. Berlin: Verfahren, in Lufthefefabriken eine kontinuierliche Kunsthefe zu führen. D.R.P. 186163 vom 4. September 1906. Zusatz zum Patent 158655 vom 1. November 1903. (Patentbl. 1907, **28**, 2114.) — Das Verfahren des Hauptpatentes besteht darin, Bierhefe für die Zwecke ihrer Verwendung als Nährstoff für die Züchtung der Hefe in der Brennerei in abgetötetem Zustande haltbar zu machen, und zwar in der Weise, daß die Bierhefe unter Zusatz von sauren Phosphaten in ein trockenes Pulver übergeführt wird. Die vorliegende weitere Ausbildung dieser Erfindung bezweckt nun, diesen aus Bierhefe mittels saurer Phosphate hergestellten Hefenährstoff auch für die Lufthefefabrikation geeignet zu machen. Zu diesem Zweck wird ein wässeriger Auszug des gemäß dem Hauptpatent hergestellten Hefenährstoffs einem Quantum Vorderwürze, das zur Bereitung von Kunsthefe genügt, zugesetzt, diese Würze darauf vergoren und zum Anstellen neuen Kunsthefesatzes und einer Vorgärung benutzt. *A. Oelker.*

Zubereitung der Nahrungsmittel. — Nahrungsmittelkontrolle. Verschiedenes.

Katherine J. Williams: Die chemische Zusammensetzung von gekochten vegetabilischen Nahrungsmitteln. II. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1907, **29**, 574—582.) — Im Anschluß an ihre frühere Untersuchung ungekochter Vegetabilien (Z. 1905, **9**, 178) teilt die Verfasserin jetzt die Ergebnisse der Untersuchung vegetabilischer Nahrungsmittel in zubereitetem Zustande mit, wobei allerdings die üblichen Zusätze von Salz und Zucker fortgelassen wurden. Neben Cerealien und Teigwaren wurden auch verschiedene der in Amerika im Handel befindlichen Nährpräparate untersucht, die, im wesentlichen aus Ceralien bestehend, schon einem diastatisierenden oder peptonisierenden Prozesse unterworfen worden sind. Die Untersuchung geschah nach den gebräuchlichen Methoden; die Ergebnisse finden sich in Tabellen zusammengestellt. Daraus werden dann die Nährwertsverhältnisse berechnet, d. h. das Verhältnis zwischen dem Eiweiß und den anderen organischen Nährstoffen. Da das Fett einen $2\,^1/_4$-mal größeren Verbrennungswert als die Kohlenhydrate hat, so wird die mit 2,25 multiplizierte Menge des ersteren zu letzteren addiert und diese Summe durch die Menge der Eiweißstoffe dividiert. Nach Atwater muß, unter Grundlage amerikanischer Kostsätze, das Nährwertverhältnis betragen: für eine Frau mit leichter Muskelarbeit 1 : 5,5, für einen Mann ohne Muskelarbeit 1 : 5,6, für eine Frau mit mäßiger Muskelarbeit 1 : 5,6, für einen Mann mit mäßiger Muskelarbeit 1 : 5,8. Bei den hier untersuchten Nahrungsmitteln bewegt sich das Nährwertsverhältnis zwischen 1 : 3,4 (Oswego) und 1 : 20,3 (Arrowroot), die der Verbrennungswärme entsprechenden Kalorien für je 1 kg zwischen 262,4 (Arrowroot) und 3059,8 (Grape Nuts). Die letzteren Werte sind nach Rubner berechnet, wobei 1 g Eiweiß und 1 g Kohlenhydrate je 4,1 Kalorien, 1 g Fett 9,3 Kalorien entsprechen.

C. A. Neufeld.

Th. Schumacher: Wer trägt die Kosten der Untersuchung bei Nahrungsmittelvergehen? (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 407—408.) — Der Abs. 4 des § 16 des Nahrungsmittelgesetzes ist in der Praxis dahin ausgelegt worden, daß die Kosten der Untersuchung nur dann dem Angeklagten zur Last fallen, wenn die Verurteilung auf Grund des Nahrungsmittelgesetzes eintritt. Verf. weist aber darauf hin, daß die Fassung der genannten Bestimmung ganz allgemein ist, daß der Angeklagte daher die Untersuchungskosten auch dann zu tragen hat, wenn die Verurteilung sich auf eine Bestimmung des Strafgesetzbuches oder einer gültigen Polizeiver-

ordnung stützte. Diese Auffassung ist auch in den Motiven zu der Novelle zum Nahrungsmittelgesetz (§ 16 Abs. 4) deutlich zum Ausdruck gebracht. Weiterhin sind die Untersuchungskosten auch dann dem Angeklagten aufzuerlegen, wenn die Übertretung einer Polizeiverordnung durch amtsrichterlichen Strafbefehl geahndet wird, da dieser nach § 450 Str.-Pr.-O. die Wirkung eines rechtskräftigen Urteils besitzt. Endlich kann auch dann die Kostenerstattung von dem Angeklagten erwirkt werden, wenn gegen ihn durch polizeiliche Verfügung eine Geldstrafe festgesetzt wurde. Beantragt der Beschuldigte rechtzeitig gerichtliche Entscheidung, ohne damit Erfolg zu haben, so werden die Kosten durch das Amtsgericht festgesetzt; es liegt also in diesem Falle strafrechtliche Verurteilung vor. Hat der Beschuldigte nicht rechtzeitig gerichtliche Entscheidung beantragt, so ist es allerdings fraglich, ob die Gerichte mangels einer ausdrücklichen Bestimmung in diesem Falle die Auferlegung der Untersuchungskosten zulassen werden, da dann strafrechtliche Verurteilung nicht vorliegt. Bei dieser Sachlage kann aber auf Grund des § 2 Abs. 3 des Gesetzes vom 23. April 1883 der Polizeiverwalter von einer polizeilichen Strafverfügung absehen und die Verfolgung der Übertretung dem Amtsanwalt überlassen, welcher dann den Erlaß eines amtsrichterlichen Strafbefehles mit nachfolgender Kostenfestsetzung erwirken kann.

A. Scholl.

S. A. Prschibyteck: Lebensmittelüberwachung in Rußland. (Bericht des Städtischen Untersuchungsamtes St. Petersburg 1906.) — Der Hauptgrund, der dem Bestreben der Lebensmittelüberwachung, den Fälschern das Handwerk zu legen, hinderlich ist, besteht im Mangel eines Paragraphen im Strafgesetze, der den Begriff der Fälschung festlegt. Nach dem russischen Gesetze wird eine derartige Handlungsweise nur dann als strafbar angesehen, wenn sie eine direkte Schädigung der Gesundheit zur Folge hat. So wird z. B. von den Friedensgerichten in den Fällen, wo Färbung von Marmeladen mit Teerfarben, Zusatz von Borsäure zu Kaviar, von Saccharin zu Kwas vorliegt, ein freisprechendes Urteil gefällt, weil diese Stoffe keine direkte Schädigung des Allgemeinbefindens zur Folge hatten. Höchstens erfolgt eine Verurteilung zu Geldstrafen, die aber so gering sind, daß sie der Fälscher gerne bezahlt und sein unsauberes Handwerk ruhig weiter betreibt. *C. Mai.*

E. Hanausek: Über Neuheiten in der Warenkunde (Pharmakognosie) im Jahre 1906. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 299—301.)

C. A. von Martius: Zur Reform der Nahrungsmittelkontrolle. (Chem.-Ztg. 1908, **32**, 73—75 u. 85—87.)

Patente.

Eugéne Donard und Henri Labbé in Paris: Verfahren zum Isolieren von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen medizinischen Substanzen oder Nährstoffen. D.R.P. 184774 vom 25. Januar 1906. (Patentbl. 1907, **28**, 1711.) — Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Isolierung von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen medizinischen oder anderen Substanzen, z. B. Nährstoffen mit dem im Handel unter der Bezeichnung „Maïsin" erhältlichen Eiweißstoff. Dieser aus Mais gewonnene Eiweißstoff (vergl. D.R.P. 144217) ist ein hervorragendes Einhüllungsmittel für solche Stoffe, welche im Darm zur Einwirkung kommen sollen. Maïsin widersteht dem sauren Magensaft, löst sich dagegen leicht im alkalischen Darmsaft und wird infolge seiner Proteidnatur durch Assimilation verwertet. Es ist vollkommen neutral, unlöslich in Wasser und auch unempfindlich gegen Sonnenlicht. Es gibt mit Alkohol eine konzentrierte viskose Lösung, wodurch die Bildung selbst häutchenfeiner Überzüge bei größter Gleichmäßigkeit ermöglicht wird. — Die Anwendung des Maïsins zur Erzeugung der isolierenden Umhüllung erfolgt in der Weise, daß die zu schützende Substanz in Form eines Pulvers von beliebiger Korngröße mit der konzentrierten Maïsinlösung gemischt wird, wobei diese gleichzeitig als Bindemittel dient. Man kann aber auch so verfahren, daß man die Substanzen zunächst in geeignete Form (Pillen, Tabletten etc.) bringt und diese dann mit der Maïsinlösung überzieht.

Alfred Krause in Berlin: Verfahren zur Herstellung keimfreier Getränke. D.R.P. 184634 vom 29. September 1903. (Patentbl. 1907, **28**, 1866.) — Das Verfahren be-

steht darin, daß man die Flüssigkeiten mit den Superoxyden des Calciums oder Magnesiums und gleichzeitig mit milden Säuren oder mit Gemengen, aus denen sich in Berührung mit der Flüssigkeit solche Säuren entwickeln, in der Kälte oder unter geringer Erwärmung behandelt. Die genannten Superoxyde werden hierbei unter Entwickelung von Wasserstoffsuperoxyd vollständig umgesetzt und zwar entweder durch die in den Flüssigkeiten schon enthaltenen milden Säuren, wie Milch, Äpfel-, Weinsäure etc. oder durch die zugesetzten Säuren oder Substanzgemische. Die entstehenden Kalk- und Magnesiasalze sind dem Organismus durchaus zuträglich, während das entstehende Wasserstoffsuperoxyd eine derartige sterilisierende Wirkung ausübt, daß sämtliche in der Flüssigkeit enthaltenen Keime abgetötet werden. Wird die Sterilisierung in geschlossenen Gefäßen vorgenommen, so wird außer der Flüssigkeit auch das Gefäßinnere einschließlich der Dichtungsarmatur u. s. w. von Keimen befreit, sodaß die eingekochte Flüssigkeit dauernd haltbar bleibt. Da die Wirkung schon in der Kälte eintritt, so übt die Behandlung auch auf Aroma, Geschmack und Bekömmlichkeit der zu konservierenden Nahrungs- und Genußmittel keinen nachteiligen Einfluß aus. *A. Oelker.*

Luft.

J. E. Coates: Eine Untersuchung der leichteren Bestandteile der Luft. — (Proc. Roy. Soc. London 1907, 78, Ser. A, 479—482; Chem. Zentralbl. 1907, I, 754). — Diese Untersuchung wurde zu dem Zweck unternommen, festzustellen, ob bei der systematischen Fraktionierung einer größeren Menge Luft ein Bestandteil erhalten werden kann, welcher leichter ist als Helium. Es wurde nämlich durch Auffindung einer Spektrallinie von einer Wellenlänge von 531,5—531,6 festgestellt, daß in den aus den Solfatarien von Pozzuoli ausströmenden Gasen „Coronium“ vorhanden ist; ferner wurden in den Dämpfen des Vesuvs Spektrallinien gefunden, welche nicht mit den wichtigen Linien im Neon- oder Heliumspektrum zusammenfallen. Endlich wird auch in einer Arbeit von Dewar (Proc. R. Inst., **17**, 225) angegeben, daß in den am meisten flüchtigen Teilen der Atmosphäre eine große Anzahl von unbekannten, über die ganze Länge des sichtbaren Spektrums verteilten Strahlen vorhanden seien. Ein weiterer Zweck dieser Untersuchung war, mit Hilfe der Fraktionsmethode die Menge des in der Luft enthaltenen freien Wasserstoffs zu bestimmen, welche von Gautier zu 19,5 Vol. auf 100000 Vol. Luft (Ann. Chim. Phys. **22**, 1901) von Rayleigh zu 3 Teilen auf 100000 Teile im Maximum (Phil. Mag. 1902, **3**, 416) und endlich von Dewar zu 1 Tl. auf 100000 Tle. im Minimum angegeben worden ist. Zur Herstellung der einzelnen Fraktionen wurde die Luft zunächst in einem Luftverflüssigungsapparat behandelt und der hierbei nicht verflüssigte Teil in einem Gasbehälter aufgefangen. Dieser Teil wurde sodann mit frischen Mengen Luft wiederholt durch den Apparat geführt, um eine vorläufige Konzentration der leichteren Bestandteile herbeizuführen. Im ganzen wurden 73500 l Luft in dieser Weise behandelt. Von dem aufgefangenen Gas wurden hierauf 70 oder 80 l in einem Glaskolben durch Eintauchen desselben in unter reduziertem Druck siedende flüssige Luft verflüssigt, worauf die leichteren Fraktionen wieder abgetrieben und wiederholt in derselben Weise behandelt wurden, bis das Volumen nur noch 4700 ccm betrug. Diese Menge, welche Verf. als Fraktion I bezeichnet, wurde sodann durch Absorption mittels gekühlter Holzkohle in drei weitere Fraktionen zerlegt, die dann ihrerseits bei einer Temperatur von —205° C in die für die Untersuchung bestimmten leichtesten Fraktionen getrennt wurden. Bei der spektroskopischen Prüfung dieser Fraktionen wurden keine unbekannten Linien gefunden; diejenigen, welche beobachtet wurden, deckten sich mit denen des Heliums, Neons und Wasserstoffs. Zur Bestimmung des Wasserstoffs wurden die 4 leichtesten Fraktionen verwendet, während die übrigen auf Helium und Neon verarbeitet wurden. Diese Bestimmungen ergaben, daß in 2760000 ccm Luft 46 ccm Neon und Helium und 0,778 ccm Wasserstoff enthalten sind, woraus Verf. unter Berücksichtigung von nicht zu vermeidenden Versuchsfehlern einen Gehalt von 1. Vol. Wasserstoff in $1\,^1/_2$ Millionen Vol. Luft berechnet. Die Menge des aus der Luft abscheidbaren Wasserstoffs ist somit viel geringer als diejenige, welche von den oben erwähnten Forschern angegeben ist. *A. Oelker.*

Ascher: Die Luftuntersuchungen in Manchester. (Vierteljahresschr. öff. Gesundheitspflege 1907, **39**, 652—668.) — Ein zur Prüfung der das Wachstum der Pflanzen schädigenden Luftverunreinigungen gebildetes Komitee in Manchester hat seine Untersuchungen weiter ausgedehnt und auf folgende Punkte gerichtet: 1. Die Zusammensetzung der Luft in dichtbevölkerten Bezirken, verglichen mit der in dünner bevölkerten und in Vororten. 2. Die Beziehungen zwischen atmosphärischen Unreinheiten, Krankheit und Sterblichkeit. 3. Die Menge Rauch und schädlicher Gase, die a) Wohnhäusern, b) dem Gewerbebetriebe zuzuschreiben sind. 4. Der Charakter der Luft während des Nebels. Zunächst wurde die Luft auf schweflige Säure, ein charakteristisches Merkmal der Kohlenverbrennung, untersucht mit einem Apparat, bestehend aus einem mit Glasperlen gefüllten Glasturm, durch den von unten her die Luft gesaugt wird, während von oben Wasserstoffsuperoxydlösung herabtropft, das sich in einer untergestellten Flasche sammelt. Die Ergebnisse sind in Tabellen wiedergegeben, die den höchsten und niedrigsten Gehalt von Schwefel, ausgedrückt in mg SO_3 auf 100 Kubikfuß Luft, der in Manchester und Salford in jedem Monat vorhanden war und den Durchschnittsgehalt an Schwefel für jeden Monat (September 1891 bis August 1892) enthalten und eine Kurve, die durchschnittliche Menge SO_3 in 1 cbm Luft darstellend. Aus letzterer ist zu erkennen, daß die Menge der SO_3 in 1 cbm Luft schwankt von 0,60 bis 3,40 mg: Die Kurve steigt von 0,6 im Februar steil an bis 3,4 im Dezember, fällt dann bis auf 2,45 im Februar und erreicht 3,35 bis 3,4 wieder im März und April, um sich dann unter 1,3 im Juni herabzusenken. Es ergibt sich also ein Hochstand im Dezember mit seiner außerordentlich starken häuslichen Feuerung und ein zweiter Hochstand im März und April, wahrscheinlich bedingt durch den größeren Feuchtigkeitsgehalt der Luft. Bei Nebel zeigte sich der Gehalt an schwefliger Säure vermehrt; so betrug er am 6. März 1891 an einem sehr klaren, windigen Tage nur 0,28, dagegen am 27. Februar im Innern der Stadt während eines Nebels 7,40 mg SO_3 in 1 cbm. Im Dezember gefallener Schnee enthielt auf 1 qm Fläche 4,3 bis 31 mg Schwefelsäure, 0,6 bis 6,0 mg Ammoniak. Schwarze Ablagerungen auf Glasdächern enthielten große Mengen öliger Bestandteile (12,3% Kohlenwasserstoffe). Blätter von Bäumen enthielten nach einer regenfreien Periode von 14 Tagen gesammelt, pro qm Blattfläche 131 bis 833 mg feste Niederschläge, darin 7,2 bis 27,5 mg schweflige Säure und 4,4 bis 21,7 mg Salzsäure. In der Luft schwebende organische Massen wurden bestimmt, indem Luft durch eine mit Glaswolle beschickte Röhre gesaugt, die Glaswolle alsdann in saure Permanganatlösung gebracht und ein aliquoter Teil der Lösung titriert wurde, was nach 1,6 und 20 Stunden wiederholt die Werte für leicht oxydable (daher fäulnisfähige und schädliche) Substanzen, weniger leicht fäulnisfähige und schwer oxydable (Staub und Ruß) liefert. Aus der Tabelle ergibt sich, daß die Menge organischer Substanz, ausgedrückt in mg Sauerstoff, die zur Oxydation erforderlich sind, von September bis Dezember ansteigt von 0,7 bis 40,7 mg. An einer Station waren am 20. Oktober bei klarer Luft ungefähr 30% der organischen Substanz schädlichen Charakters (leicht oxydabel) und mehr als 50% nicht in 20 Stunden oxydabel (Staub, Ruß); am 24. Oktober, bei leichtem Nebel, waren mehr als 50% leicht oxydabel, während der schwer oxydable Bestandteil weniger als 10% ausmachte. An der gleichen Station fand sich am 22. Dezember bei ruhiger Luft und dichtem Nebel nahezu derselbe Gesamtbetrag (29,7 mg) wie in einem dichter bevölkerten und näher dem Zentrum der Stadt gelegenen Distrikt (29,5 mg), aber im ersteren Falle waren weniger als 25% leicht oxydabel, in letzterem 65%. — Helligkeitsbestimmungen wurden nach einer Methode ausgeführt, die darauf beruht, daß aus einer Mischung von Jodkalium und verdünnter Schwefelsäure Jod durch Licht bei Gegenwart von atmosphärischem Sauerstoff freigemacht wird. Das freigemachte Jod wird gemessen. Aus den Bestimmungen sind u. a. folgende Schlüsse gezogen worden: Die Helligkeit beträgt in dichter bewohnten Bezirken während des Winters etwa die

Hälfte von der der Vororte und weniger als ein Zehntel der eines mäßig hellen Apriltages. Der Hausfeuerung kommt ein größerer Anteil der über den Städten lagernden Rauchwolken zu als der Fabrikfeuerung. Die Stadtluft ist viel ungünstiger als Landluft, besonders in bezug auf Klarheit während längerer Zeiten eines hohen und ruhigen Barometerstandes. Weitere Tabellen zeigen die höhere Sterblichkeit, besonders an Lungenkrankheiten in den dicht bevölkerten Stadtteilen gegenüber den weniger dicht und den dünn bevölkerten Teilen von Manchester und Glasgow. Eine letzte Tabelle zeigt Krankheit und Sterblichkeit in Manchester für die Wochen im Dezember 1890 bis Februar 1891 im Zusammenhang mit dem Wetter. Bei Nebel geht die Zahl der Todesfälle an Lungenkrankheiten einschl. Phthisis in die Höhe, während die Infektionskrankheiten davon unbeeinflußt bleiben. Verf. meint, daß man daraus noch nicht einen unbedingten Schluß auf den Einfluß des Nebels ziehen darf, da hierbei auch andere Umstände mitwirken, wie ein plötzlicher Temperaturabfall. Will man den Nachweis führen, daß der „Fog", der schwarze Nebel (im Gegensatz zu dem weißen Nebel auf dem Lande) die Steigerung der Lungenkrankheiten verursacht, so muß man gleichzeitig den Gang der Lungenkrankheiten in rauchfreien Gegenden auf dem Lande beobachten. *G. Sonntag.*

Wolfgang Weichardt: Über Ausatemluft. (Arch. Hyg. 1908, **65**, 252—274.) — Durch Pettenkofer wurde festgestellt, daß zwar ein Gehalt von 10 °/₀₀ der Luft an reiner Kohlensäure nicht schädlich wirkt, während schon ein Gehalt von mehr als 1 °/₀₀ von durch Respiration oder Perspiration von Menschen gebildeter Kohlensäure die Luft für einen beständigen Aufenthalt untauglich macht. Verschiedene Forscher nehmen daher in der Ausatemluft ein flüchtiges, alkaloidähnliches, sehr heftiges Gift an. Wolpert wies nach, daß eine Verringerung der Kohlensäureabscheidung zu beobachten ist, wenn Menschen ihre Ausatemluft stundenlang wieder einatmen. Andere Forscher führten die in schlechter Luft auftretenden Gesundheitsstörungen auf Wärmestauung zurück. Verf. hingegen wies nach, daß das von ihm im Ermüdungsmuskelpreßsaft aufgefundene hochmolekulare Eiweißspaltungsprodukt von Toxincharakter, das Kenotoxin, auch in festen wie flüssigen sowie spurenweise in gasförmigen Ausscheidungen vorkommt. Kenotoxin bewirkt bei Injizierung in den Körper von Versuchstieren eine Verlangsamung der Atmung, in großen Dosen sogar Stillstand derselben; es war also ein Zusammenhang zwischen dem Kenotoxin in der Ausatmungsluft und der Verminderung der Kohlensäureabscheidung anzunehmen, was die Versuche des Verf.'s bestätigen. Da das Kenotoxin eine sehr labile Substanz ist, so muß bei seiner Gewinnung sehr vorsichtig verfahren und die Injizierung sehr bald nach seiner Herstellung vorgenommen werden. Geringe Dosen von Kenotoxin veranlassen eine vorübergehende Erkrankung (Sopor) des Tieres, welche dasselbe durch Antitoxinbildung für längere Zeit gegen Kenotoxin immun macht. Auf Grund dieses Verhaltens gelingt der Nachweis kleiner Mengen des chemisch nicht zu identifizierenden Kenotoxins durch vergleichende Impfung von gewöhnlichen und immunisierten Versuchstieren mit der toxinhaltigen Flüssigkeit. Die Gewinnung der letzteren kann entweder durch Verarbeitung des Atemkondenswassers oder besser durch anhaltendes Durchleiten von Ausatemluft durch Wasser geschehen. Um die notwendige Konzentration zu erreichen, muß die sehr schwach angesäuerte Flüssigkeit in einem sehr starken Vakuum schnell eingedampft, der Rest mit Natronlauge neutralisiert und durch Dialyse von der Hauptmenge des Salzes befreit werden. Die Versuche ergaben einerseits die Anwesenheit des Kenotoxins in der Ausatemluft der Versuchstiere sowie andererseits seine schädigende Wirkung, welche in starker Verlangsamung der Atmung und Herabsetzung der Körpertemperatur bestand. Hieraus erklärt sich auch die Tatsache, daß die schlechte Luft eine Verringerung des Stoffwechsels bedingt und selbst dann wie eine Ermüdung oder Erschlaffung wirkt, wenn der Mensch

gegen die schlechte Luft schon abgestumpft ist und dieselbe nicht mehr als solche empfindet. Auch die eine flache Atmung verursachenden Einwirkungen (sitzende Lebensweise u. s. w.) leisten der Kenotoxinwirkung besonders Vorschub, da die Residualluft einen verhältnismäßig hohen Kenotoxingehalt haben muß, woraus sich die Gefahr einer chronischen Kenotoxinwirkung ergibt. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit einer mit allen Hilfsmitteln der modernen Technik durchzuführenden ausgiebigen Ventilation besonders in Schulen, auf Schiffen, in Versammlungsräumen, Geschäftszimmern u. s. w. *A. Scholl.*

J. Livingston, R. Morgan und **John E. McWhorter**: Die Bestimmung des Kohlenoxydes in atmosphärischer Luft. (Zeitschr. analyt. Chem. 1907, **46**, 773—776). — Vergl. Z. 1908, **15**, 764.

Gebrauchsgegenstände.

Ätherische Öle.

A. M. Ossendowski: Das Drehungsvermögen einiger ätherischen Öle der Märkte des fernen Ostens. (Journ. russk. phys.-chim. obschtsch. 1906, **38**, 1073—1074.) — Die Chinesen und Japaner kennen viele ätherischen Öle, die sie als Parfüm oder in Verbindung mit festen Harzen zum Räuchern der Häuser und Tempel benutzen. In China werden die ätherischen Öle durch primitives Ausziehen durch alkoholische Flüssigkeiten, in Japan durch Destillation mit überhitztem Dampfe gewonnen. Verf. untersuchte mehrere Proben jeder angegebenen Ölsorte. Der Drehungswinkel wurde im 100 mm-Rohr bestimmt. Die Ergebnisse waren folgende:

	Ölsorte	Spezif. Gewicht bei 15°	Drehungswinkel $[\alpha]_D$
1.	Anisöl (Illicium verum)	0,983—0,992	+0°42′ bis — 2°12′
2.	Betelöl aus Java	0,960	+2°54′
3.	Ilang-Ilang, japanisch	0,914—0,951	—20°51′ bis —54°40′
4.	„ südchinesisch	0,910—0,946	—20°8′ „ —53°52′
5.	Campheröl (Tsû), japanisch	0,930	—4°48′
6.	Citronenöl, desgl.	0,856—0,863	+59° bis +66°20′
7.	Mandarinenöl, desgl.	0,850—0,860	+64°50′ „ +75°18′
8.	Muskatöl, chinesisch	0,912—0,931	+10°6′
9.	Pfefferminzöl, desgl.	0,930—0,954	+16°31′ bis +23°
10.	„ japanisch	0,887—0,903	—25°40′ „ —41°6′
11.	Pomeranzenöl, desgl.	0,854	+95°33′
12.	„ (süß), chinesisch	0,849—0,852	+91°27′ bis +97°46′
13.	Neroliöl, desgl.	0,870—0,886	+16°2′ „ +28°16′
14.	Tujaöl, desgl.	0,914—0,926	—6°16′ „ —12°55′
15.	Eukalyptusöl, südchinesisch	0,855—0,942	—70°44′ „ +20°29′

A. Rammul.

O. Wiegand und **M. Lehmann**: Über die Bestimmung von Cineol (Eucalyptol) in Eucalyptusölen. (Chem.-Ztg. 1908, **32**, 109—110.) — 100 ccm Öl werden aus einem Ladenburg'schen Dreikugelkolben in der Weise destilliert, daß in der Sekunde etwa ein Tropfen übergeht. In dem zwischen 170 und 190° siedenden Hauptteil wird nun der Cineolgehalt bestimmt, indem man 10 ccm davon in einem 100 ccm fassenden sogen. Kassiakölbchen mit 50%-iger Resorcinlösung 5 Minuten lang kräftig durchschüttelt, die nicht in Reaktion getretenen Anteile des Öles durch Nachfüllen von Resorcinlösung in den graduierten Kolbenhals drängt und ihr Volumen bestimmt, nachdem sich die Flüssigkeit ganz oder nahezu völlig geklärt hat, was meist erst nach Verlauf mehrerer Stunden der Fall ist. Durch Abziehen der

nichtabsorbierten Ölanteile von 10 erfährt man dann den Cineolgehalt in 10 ccm der Ölfraktion, den man auf das ursprüngliche Öl umrechnet. Der danach bestimmte Cineolgehalt von 3 Ölen lag zwischen 76 und 88%. *C. Mai.*

W. C. Blasdale: Das ätherische Öl des Pazifischen Lebensbaumes. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1907, **29**, 539—541.) — Aus 13,8 kg der lufttrockenen Blätter des Pazifischen Lebensbaumes (Thuja plicata) wurden durch Wasserdampfdestillation etwa 400 ccm eines dunkelbraunen Öles von durchdringendem Terpentingeruch erhalten. Dieses hatte den Siedepunkt 150—225°, das spezifische Gewicht 0,8997 bei 15°, den Brechungsindex 1,4575 und die optische Drehung im 100 mm-Rohr + 1° 45′. Die zwischen 198° und 200° übergehende Fraktion des Öles scheint dessen wichtigsten Bestandteil zu enthalten; sie hat das spezifische Gewicht 0,9142 bei 15°, den Brechungsindex 1,4532 und das Drehungsvermögen — 52′. Bis auf die Drehung stimmt diese Fraktion in ihren Eigenschaften mit dem von Wallach beschriebenen Thujon überein. Wahrscheinlich besteht das Öl von Thuja plicata aus einem Gemisch von 2 optisch aktiven Modifikationen, die indessen durch Destillation nicht getrennt werden können. Es gelang nicht, die Bestandteile der höheren und niedrigeren Fraktionen zu identifizieren. — Das Holz dieser Spezies besitzt einen charakteristischen Geruch, welcher jenem seine typische Widerstandsfähigkeit gegen den Verfall verleihen soll. Es gelang nicht, ein Öl aus diesem Holze zu isolieren, dagegen wurden geringe Mengen einer krystallinischen weißen Substanz erhalten, die bei 80° schmilzt und den Geruch des Holzes besitzt. Sie scheint der Formel $C_{10}H_{12}O_2$ zu entsprechen. *C. A. Neufeld.*

J. E. Teeple: Das Öl von Pinus palustris. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1908, **30**, 412—414.) — Das Öl von Pinus palustris kommt in Amerika unter dem Namen Long leaf pine oil in den Handel; es wird als Nebenprodukt bei der Terpentinextraktion mittels Wasserdampfes gewonnen. Das Öl ist deshalb besonders beachtenswert, weil es in verschiedener Weise verwendbar ist, in großen Mengen bei gleichmäßiger Beschaffenheit hergestellt werden kann und voraussichtlich ein ständiges Ausgangsmaterial für wertvolle Terpenderivate abgeben wird. Das Öl hat die Eigenschaft, alle gewöhnlichen Lackharze kalt zu lösen, während diese bisher vor dem Auflösen geschmolzen werden mußten. Diese Eigenschaft läßt auch das Öl zum Waschen der Filtertücher in Lackfabriken wertvoll erscheinen. Auch ist es eines der besten Lösungsmittel für Kautschuk. Von den verschiedenen technischen Verwendungsarten sei noch diejenige als Parfümierungsmittel von Ölen und Seifen angeführt, wozu sich das genügend gereinigte Öl wegen seines angenehmen Geruches besonders gut eignet. Das Long leaf oil des Handels ist entweder klar und wasserhell bei einem Wassergehalte von 3—4% oder es zeigt eine schwach gelbe Farbe und ist wasserfrei. Sein spezifisches Gewicht beträgt, je nach dem Gehalte an niedrigsiedenden Terpenen, 0,935—0,947. Eine gute Handelsware beginnt zwischen 206° und 210° zu sieden; 75% destillieren zwischen 211° und 218° über und 50% zwischen 213° und 217°. Eine Probe vom spezifischen Gewicht 0,945 bei 15,5° besaß ein Drehungsvermögen von etwa $[\alpha]_D^{20°}$ — 11° und den Drehungsindex 1,4830. Das spezifische Gewicht der einzelnen Fraktionen bei der fraktionierten Destillation steigt mit zunehmender Temperatur regelmäßig an und wird bei 217° mit etwa 0,947 konstant. Das Öl besteht hauptsächlich aus Terpineol, $C_{10}H_{18}O$; bei Behandlung mit 5%-iger Schwefelsäure, nötigenfalls unter Zusatz von Benzol, wird es leicht in Terpenhydrat übergeführt; die Ausbeute beträgt nach 3—4tägiger Einwirkung etwa 60% der Theorie. Dieses Verfahren ist leicht ausführbar und billig und zweifellos der bisher üblichen Art der Herstellung aus Terpentin überlegen. Der Verf. hat noch das Nitrosochlorid, das Nitropiperidid und das Nitranilid des Terpineols dargestellt. Hier-

durch, wie auch durch die physikalischen Eigenschaften, wurde der Beweis geliefert, daß der Hauptbestandteil des Long leaf pine-Öles ein Terpineol ist und zwar wahrscheinlich die optisch aktive Linksmodifikation des α-Terpineols (Δ^{1}-p-Menthenol-8) vom Siedepunkt 217—218°. Dies scheint der erste beobachtete Fall des Vorkommens von Terpineol in einer Pinusart zu sein. Auch in diesem Falle wurde es nicht vom lebenden Baum genommen, sondern von Holzspänen, die vor mindestens drei Jahren geschnitten waren und viel Harz enthielten. *C. A. Neufeld.*

J. E. Teeple: Terpentin aus Holzabfällen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1907, **26**, 811—812.) Der Verf. bespricht die Verwendung der Abfälle (Baumwurzeln, Stümpfe usw.) der in Betracht kommenden Pinus-Arten zur Gewinnung von Terpentin, welches darin noch in großen Mengen vorhanden ist. Bezüglich der sonstigen Einzelheiten dieser Gewinnung, die mehr technischer Natur sind, sei auf das Original hingewiesen. *C. A. Neufeld.*

Ch. H. Herty und **W. S. Dickson:** Das flüchtige Öl von Pinus Serotina (Journ. Amer. Chem. Soc. 1908, **30**, 872—874). — Neben dem Harz der gebräuchlichen Pinus-Arten wird auch vereinzelt dasjenige der am Ufer des Atlantischen Meeres vorkommenden Pinus serotina zur Terpentinölbereitung verwendet. Das Harz dieses Baumes gleicht dem von Pinus heterophylla. Das Harz wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen; der Rückstand war hellgelb und besaß die Säurezahl 167. Das durch Stehen über Chlorcalcium vom Wasser befreite flüchtige Öl stellt eine helle Flüssigkeit von angenehmem, limonenähnlichem Geruch dar. Es zeigte folgende Konstanten: Spezifisches Gewicht 0,8478 bei 20°, spezifische Drehung —105° 36′ bei 20°, Brechungsindex 1,4734 bei 20°, Säurezahl 0, Verseifungszahl 1,54, Jodzahl 378. *C. A. Neufeld.*

Ch. H. Herty: Die optische Drehung von Terpentinöl (Journ. Amer. Chem. 1908, **30**, 863—867). — Bis zum Jahr 1891 nahm man allgemein an, daß das sogenannte französiche Terpentinöl, welches aus dem Harz von Pinus maritima hergestellt wird, linksdrehend, dagegen das amerikanische, aus Pinus palustris, rechtsdrehend sei. J. H. Long (Journ. Anal. Appl. Chem. **6**, 1) stellte fest, daß das Terpentinöl aus Pinus heterophylla, welche ebenfalls zur Herstellung des amerikanischen Produktes herangezogen wird, Linksdrehung zeigt. Der Verfasser hat diese Tatsachen nachgeprüft, indem er aus je 7 Bäumen von Pinus palustris und P. heterophylla von verschiedenem Alter Terpentinöl gewann und dieses untersuchte. Dabei ergaben sich große Verschiedenheiten im optischen Drehungsvermögen zwischen den Ölen der einzelnen Bäume. Im allgemeinen bleibt die Drehung während des ganzen Jahres bei dem Öl eines und desselben Baumes konstant, doch gibt es auch Ausnahmen. Jedenfalls scheinen diese Öle zum großen Teile aus Pinen zu bestehen, und zwar aus Mischungen von rechts- und linksdrehendem Pinen; je nachdem das eine oder andere überwiegt, besteht Rechts- oder Linksdrehung des Terpentinöls. *C. A. Neufeld.*

J. Marcusson: Bestimmung von Mineralöl in Terpentinöl und Harzessenz. — (Mittlg. a. d. Kgl. Materialprüfungsamt 1908, **26**, 157—160). — Bei Untersuchung einer als Terpentinöl bezeichneten Probe mit dem auffallend niedrigen spezifischen Gewicht 0,8517 bei 15° auf Benzingehalt wurden wesentlich verschiedene Ergebnisse erzielt, je nachdem, ob die Prüfung nach dem neueren Herzfeld'schen Schwefelsäureverfahren oder nach dem älteren Salpetersäureverfahren ausgeführt wurde. Bei ersterem behandelt man die Probe mit konzentrierter, dann mit rauchender Schwefelsäure; reine Terpentinöle sollen sich nach Herzfeld ganz oder bis auf höchstens 2 % lösen, während bei Gegenwart von Mineralöl entsprechend starke Abscheidung erfolgen soll. Die Burton'sche Salpetersäureprobe führt der

Verfasser unter starker Abkühlung, bei — 10°, aus. Bei dem vorliegenden Öl ergab die Schwefelsäureprobe 18% und die Salpetersäureprobe 1,5% ungelöste Stoffe. Da alle Anzeichen darauf hinweisen, daß in dem zu prüfenden Öl Harzessenz zugegen war, so stellte der Verf. vergleichende Versuche mit reinen Harzessenzen an, wobei besonders deren Verhalten gegen Salpetersäure und gegen Schwefelsäure geprüft wurde. Es stellte sich dabei heraus, dass die erwähnten abweichenden Ergebnisse der beiden Proben offenbar auf tiefgreifende Einwirkung der Schwefelsäure auf gewisse Bestandteile der Harzessenzen zurückzuführen sind. Daß die abgeschiedenen Stoffe in den Harzessenzen nicht von vornherein enthalten waren, sondern wenigstens zum erheblichen Teil neu gebildet sind, geht u. a. daraus hervor, daß ihre Menge zunimmt, je stärker die verwendete Schwefelsäure ist. Demnach ist die Schwefelsäureprobe zum Nachweis von Benzin in Harzessenzen nicht geeignet. Bei der Salpetersäureprobe ist zu berücksichtigen, daß geringe Mengen unlöslicher Stoffe aus der Harzessenz als solcher herrühren können. Im Zweifelsfalle untersucht man noch die von 120—150° siedenden Anteile der Probe auf Löslichkeit in Anilin und Essigsäureanhydrid; mischen sich die Flüssigkeiten in allen Verhältnissen, so ist Benzin in technisch belangreichen Mengen nicht zugegen. Ähnliches Verhalten wie die Harzessenzen zeigen bei der Schwefelsäureprobe die sogenannten deutschen Terpentinöle oder Kienöle. Da auch die eigentlichen Terpentinöle (amerikanisches und französisches) nach Herzfeld bei der Schwefelsäureprobe 1—2% Unlösliches ergaben, dürfte es sich empfehlen, auch zur Prüfung der eigentlichen Terpentinöle das Salpetersäureverfahren an Stelle der Schwefelsäureprobe heranzuziehen. *C. A. Neufeld.*

Henry C. Frey: Schnelle Bestimmung von Petrolnaphtha in Terpentin. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1908, **30**, 420). — 10 ccm der verdächtigen Probe werden sorgfältig in ein 50 ccm-Rohr gemessen, welches in Zehntel-Kubikzentimeter geteilt ist. Man gibt 30 ccm Anilin hinzu und schüttelt fünf Minuten lang kräftig, worauf man stehen läßt, bis die Flüssigkeit ganz klar ist. Vorhandene Petrolnaphtha scheidet sich dabei an der Oberfläche aus; ihr Prozentgehalt kann direkt abgelesen werden. Das Verfahren gibt vorzügliche Resultate; es ist aber darauf zu achten, daß das Anilin wasserfrei ist. *C. A. Neufeld.*

Anthony McGill: Untersuchung von Terpentinöl. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1907, **26**, 847—848.) Bei der Bestimmung der Jodzahl im Terpentinöl ist das Verfahren nach Hübl dem nach Hanus vorzuziehen. Die von Worstall festgestellte Jodzahl von 370 trifft für Terpentinöl nur zu, wenn die Hübl'sche Lösung benützt wird; mit der Hanus'schen Lösung kann diese Zahl bei reinem Terpentinöl zu 200 angenommen werden. Verfälschte Terpentinöle haben niedrigere Jodzahlen. Das spezifische Lichtbrechungsvermögen von reinem Terpentinöl ist bei 20° etwa 1,47. Die gewöhnlichen Fälschungsmittel erniedrigen die Brechung. Genauere Werte für Jodzahl und Brechung werden in dem 25 Vol.-% betragenden Anteile der gebrochenen Destillation erhalten. Jodzahl, Lichtbrechung und Temperatur bei der gebrochenen Destillation von 25 Vol.-% genügen, um zwischen reinem Terpentinöl und solchem, das mit den bis jetzt beobachteten Verfälschungsmitteln versetzt ist, zu unterscheiden. *C. Mai.*

J. Schindelmeiser: Über russisches Terpentinöl und russisches Kienöl. (Chem.-Ztg. 1908, **32**, 8.)

C. Harries und H. Neresheimer: Über die Einwirkung des Ozons auf Terpentinöl (Pinen). (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1908, **41**, 38—42.)

F. Rochussen: Fortschritte auf dem Gebiete der Terpene und ätherischen Öle. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 223—225 und 239—241.)

F. Rochussen: Fortschritte auf dem Gebiete der Terpene und ätherischen Öle. (Chem.-Ztg. 1908, **32**, 473—475, 486—487, 493—495 u. 517—519.)

F. Rochussen: Fortschritte auf dem Gebiete der ätherischen Öle und Riechstoffe. (Zeitschr. angew. Chem. 1907, **20**, 1400—1410.)

Mineralöle.

R. Zaloziecki und **H. Klarfeld:** Über die optische Aktivität der Erdöle im Zusammenhange mit der Frage nach ihrem Ursprunge. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 1155—1156 u. 1170—1172). — I. Neben der Entdeckung der Stickstoffverbindungen (Pyridinbasen) ist die Feststellung der optischen Aktivität bei Erdölen der bedeutendste direkte Beweis für deren organische Herkunft; denn nach dem Stande unserer Kenntnis kann eine direkte Bildung (Synthese) von optisch aktiven Stoffen aus inaktivem Rohmaterial nicht zugelassen werden. Die Verff. haben neuerdings an galizischen Rohölen und ihren Produkten Versuche angestellt; dies erschien um so notwendiger, als die bisherigen Untersuchungen von Pawlewski an galizischen Ölen ein negatives Resultat ergeben hatten. Zuerst wurden einige lichte Rohölsorten, entweder wie sie waren, oder nach Entfärbung mit Ostrejko's Holzkohle auf das Verhalten im Wild'schen Polaristrobometer in verschieden langen Röhren untersucht, um das optische Verhalten der unveränderten Naturprodukte festzustellen. Hierauf wurden diese Rohöle im Vakuum destilliert und die Destillate wie auch der Rückstand, letzterer nötigenfalls nach Entfärbung mit Kohle, untersucht. Von den lichten Rohölen erwies sich nur eine Sorte, von Ungarisch-Brod in Mähren, mit $[\alpha]_D = +0{,}55^0$ als drehend; die übrigen waren optisch inaktiv. Die Verff. zeigen, daß sich das optische Drehungsvermögen des Rohöls aus dem optischen Drehungsvermögen der Teilbestandsteile zusammensetzt, und daß diese Eigenschaft sich bei der Destillatien im Vakuum nicht verliert. Allerdings darf diese Destillation nicht zu weit getrieben werden. Aus dem Verhalten der Destillate des aktiven lichten Rohöls kann man schließen, daß beim Destillationsvorgange sich optisch aktive Substanzen weder racemisieren, noch daß racemische gespalten werden. Ferner wurden gewöhnliche dunkelgefärbte Rohöle und deren Vakuumdestillate auf das optische Drehungsvermögen geprüft. Diese Untersuchungen umfaßten alle wichtigeren galizischen Rohölsorten, außerdem je ein rumänisches, pennsylvanisches und deutsches Rohöl. Die Vakuumdestillate der galizischen Rohöle waren bei einigen Sorten aktiv, bei anderen inaktiv, von den anderen Ölen erwies sich das pennsylvanische und rumänische von Buotenari als inaktiv; das deutsche von Celle-Wietze als aktiv. Die größte Drehung, $[\alpha]_D = +2{,}7$, zeigte das galizische Öl aus Harklowa. Die russischen Rohöle wurden von Rakusin in stark verdünnten Lösungen teilweise aktiv befunden. — II. Die Verff. folgern aus ihren Untersuchungen, daß die galizischen Rohöle, entgegen den Ansichten Pawlewski's zum Teil eine von anderen Erdölen nicht übertroffene ausgesprochene optische Aktivität zeigen. Lichte leichte Rohöle sind in der Regel inaktiv, schwere dunkle dagegen meist aktiv, doch gibt es auch Ausnahmen. Die Aktivität beginnt erst in den höheren Fraktionen; bei aktiven Rohölen sind erst die über 200° bei 12—15 mm Druck siedenden Fraktionen durch diese Eigenschaft ausgezeichnet, und diese zeigt die Tendenz mit den Siedetemperaturen anzusteigen. Die optisch aktiven Substanzen der Erdöle gehören jedenfalls zu deren höchstsiedenden (über 350°) Bestandteilen. Soviel man aus dem allgemeinen Charakter der galizischen Rohöle schließen darf, sind es weder paraffinische noch naphthenische Rohöle, die optische Aktivität aufweisen. Die optisch aktiven Rohöle besitzen als gemeinsames Merkmal eine größere Zähigkeit, welche wieder ihrerseits mit einem höheren Gehalt an asphaltartigen und harzigen Substanzen zusammenhängt; hiervon bildet nur das lichte mährische Rohöl aus Ungarisch-Brod eine Ausnahme. Ein, wenn auch sehr angenähertes Kennzeichen für den Gehalt an asphaltigen und harzigen Substanzen ist die leichte Zersetzbarkeit dieser Rohöle während der Destillation, die sich in den größeren Verlustziffern während dieses Vorgangs äußert. Hieraus soll nicht etwa

gefolgert werden, daß es die asphaltigen und harzigen Stoffe sind, die den Erdölen den optisch aktiven Charakter verleihen, wohl aber sei die Tatsache festgestellt, daß ein gewisser Parallelismus zwischen dem vermutlichen Asphalt- oder Harzgehalt der Rohöle und ihrer optischen Aktivität besteht. Dieser Zusammenhang könnte jedoch auch darin bestehen, daß in diesen, zur Asphaltierung und Verharzung hinneigenden Rohölen terpen- und kolophonartige Kohlenwasserstoffe oder ihnen ähnliche Substanzen auftreten, welche hauptsächlich oder teilweise die Ursache der Drehung in Erdölen und ihren Produkten vorstellen. Diese neue Vermutung ist indessen ebensowenig begründet, wie die bis jetzt hauptsächlich vertretene, daß die Ursache der Aktivität der Erdöle den Cholesterinen zuzuschreiben sei. Letztere Ansicht ist eigentlich noch weniger begründet, denn sie stützt sich nur darauf, daß die Ausgangssubstanz für Rohöle den Fetten entnommen wurde, und daß aus den cholesterin- und phytosterinhaltigen Fettstoffen durch Druckdestillation ein rechtsdrehendes öliges Zersetzungsprodukt (künstliches Erdöl) gewonnen wurde. Rakusin hat durch die sogenannte Tschugajew'sche Reaktion, Marcusson durch die Liebermann'sche Reaktion Erdöle auf die Gegenwart von Cholesterin geprüft und dessen Vorkommen bestätigt. Daß dieser Beweis wenig stichhaltig ist, hat schon Charitschkow nachgewiesen und dargetan, daß eine Reihe anderer, im Erdöl enthaltener Körper diese Farbenreaktionen liefert. Andererseits wäre es doch leicht, einen festen, hochschmelzenden, unzersetzt siedenden und charakteristischen Körper wie das Cholesterin im Erdöl festzustellen und selbst zu isolieren, wenn es in nennenswerten Mengen vorhanden ist. Die Beständigkeit des Chloresterins macht es wenig wahrscheinlich, daß es in Erdölen in veränderter Form, etwa als Cholesterilen (Marcusson) oder als Ester vorhanden ist. Im übrigen ist Cholesterin kein normaler Bestandteil der Fette. Auch die optisch aktiven Petroleum-Naphthensäuren können kaum herangezogen werden; denn nach Rakusin zeigten gut raffinierte Schmieröle noch optische Aktivität, obwohl ihnen zweimal (durch Schwefelsäure und Natronlauge) Gelegenheit geboten war, sich von den Naphthensäuren zu befreien. Dies bezieht sich auch auf die Cholesterilene. Dagegen ist es für die Beantwortung der in Rede stehenden Frage wichtig, auf die optische Aktivität der Bitumenbestandteile der Braunkohle hinzuweisen; nach Walden's Untersuchungen besitzt z. B. das rohe Bitumen der Webauer Braunkohle eine bedeutende Rechtsdrehung von $[\alpha]_D = +10$. Auch das Krämer'sche Seeschlickbitumen ist stark rechtsdrehend, desgleichen manche fossile Harze, wie Fichtelit, Hartit u. a., welche Jahrtausende lang die optische Aktivität bewahrt haben. Alle diese Stoffe stehen jedenfalls dem Erdöl nicht ferner als das Cholesterin, und ihre ausgesprochene Rechtsdrehung sollte doch in erster Linie zur Erklärung der optischen Aktivität der Erdöle herangezogen werden. Die Verff. vertreten die Ansicht, daß der von Potonié benannte Faulschwamm oder das Sapropel am ungezwungensten die reichliche Anlagerung des Urmaterials für die Erdölbildung erklären kann. Diesen Faulschwamm kann man sich als eine Anreicherung des widerstandsfähigen organischen Detritus vorstellen, worin durch eine teilweise faulige Gärung Eiweißstoffe und Kohlenhydrate aufgezehrt wurden, während die widerstandsfähigeren Fette, Fettsäuren, Wachse, Harze u. s. w. zurückblieben, durch fortschreitende Überlagerung dann der auflösenden Zersetzung entgingen und so das eigentliche Material für den Bituminisationsprozeß lieferten.

C. A. Neufeld.

Steingräber: Spezifisches Gewicht des Petroleums und Viskosität. (Petroleum 1906, 1, 578; Chem.-Ztg. 1906, **30,** Rep. 239.) — Um festzustellen, ob die an Ölen gewisser Zusammensetzung bei Brennproben zu beobachtende fortwährende Abnahme der Leuchtkraft mit einer Veränderung der Zusammensetzung des Ölgemenges zusammenhängt, wurde in einer eigens hierfür gebauten Lampe eine Reihe von Brennversuchen durchgeführt und der Rückstand untersucht. Die Versuche er-

gaben, daß eine Trennung in einen leichteren und einen schwereren Teil im Lampenbehälter nicht stattfindet. Die Ursachen der Verminderung der Leuchtkraft der Flamme waren also darin zu suchen, daß im Dochte selbst in der Nähe der Flamme eine Art von fraktionierter Scheidung eintritt. Um festzustellen, inwiefern das spezifische Gewicht und die Viskosität einander beeinflussen, wurden auch Versuche angestellt, die ergeben haben, daß neben dem spezifischen Gewichte die qualitative Beschaffenheit des Öles für die Ausflußgeschwindigkeit maßgebend ist. Die Anwesenheit paraffinartiger Kohlenwasserstoffe beeinflußt die Geschwindigkeit sehr bedeutend.

C. A. Neufeld.

Utz: Zur Bestimmung der Jodzahl von Petroleum. (Petroleum 1906, **1**, 475; Chem.-Ztg. 1906, **30**, Rep. 179.) — Die vom Verfasser gefundenen Jodzahlen von Petroleum wie auch von dessen einzelnen Fraktionen sind zum Teil wesentlich höher, als die von Graefe (Zeitschr. angew. Chem. 1905, **18**, 1580) angegebenen. Der Verf. schließt sich der Annahme Graefe's an, daß man durch Bestimmung der Jodzahl Petroleum amerikanischer von solchem europäischer Herkunft unterscheiden kann; doch wird man die einzelnen europäischen Sorten mit Hilfe dieses Verfahrens nicht voneinander unterscheiden können. *C. A. Neufeld.*

Ed. Graefe: Welche Methode der Jodzahlbestimmung ist bei Mineralölen anzuwenden? (Petroleum 1906, **1**, 631; Chem.-Ztg. 1906, **30**, Rep. 240.) — Wenn die Ermittelung der Jodzahl in der Mineralölchemie auch noch nicht die Bedeutung erlangt hat wie bei der Untersuchung der fetten Öle, so dürfte sie doch noch ein wichtiges analytisches Hilfsmittel werden, wenn einmal das mit Ölen verschiedener Herkunft gewonnene Zahlenmaterial vorliegt. Beim Vergleiche des Hübl'schen mit dem Wijs'schen Verfahren gibt der Verf. dem letzteren den Vorzug. Die Wijs'sche Methode ist weniger zeitraubend, die Kosten sind geringer und die Schwankungen in den erhaltenen Resultaten kleiner. Dabei ist sie weniger äußeren Einflüssen unterworfen als das Hübl'sche Verfahren, sodaß es vorteilhafter ist, das Wijs'sche Verfahren allgemein als maßgebend für die Bestimmung der Jodzahl von Mineralölen anzunehmen. Das einzige unbequeme ist das Abwägen des Jodmonochlorids, mit dem der Verf. die Lösung herzustellen empfiehlt. Man verfährt am besten so, daß man die auf etwa 10—20 g geschätzte Menge in ein tariertes Wägeglas gießt, dieses gleich verschließt und nun wägt. Aus der Angabe, daß 16,25 g auf 1 l gelöst werden sollen, berechnet man, mit wieviel Eisessig das Chlorjod verdünnt werden muß. Das Jodmonochlorid ist mit Thiosulfat von bekanntem Wirkungswerte zu prüfen. Bei Paraffin empfiehlt es sich, statt Chloroform Tetrachlorkohlenstoff zu benutzen. Die Chlorjodlösung ist haltbarer als die Hübl'sche Jodlösung. Beim Einstellen der Jodlösung vor der Verdünnung mit Wasser muß man 10 ccm 10%-ige Jodkaliumlösung zusetzen, da sich sonst aus dem Thiosulfat fein verteilter Schwefel abscheidet, der den Umschlag weniger scharf erscheinen läßt. *C. A. Neufeld.*

L. Singer: Über Neuerungen auf dem Gebiete der Mineralölanalyse und Mineralölindustrie im Jahre 1906. (Chem. Rev. Fett. u. Harz-Ind. 1907, **14**, 107—112, 133—137 und 162—165.)

Patente.

Kurt von Koeppel in Pasing: Verfahren zur Herstellung eines Schmiermittels aus Graphit für Hähne an Dampfkesseln, Dampf- und Heißwasserleitungen u. dergl. D.R.P. 189271 vom 10. November 1905. (Patentbl. 1907, **28**, 2956.) — Die bisher für Dampfhähne verwendeten Schmiermittel weisen verschiedene Mängel auf, worunter sich besonders die Eigenschaft, bei normaler Temperatur im Hahnküken zu erhärten in lästiger Weise fühlbar macht. Nach vorliegender Erfindung wird nun ein Schmiermittel, welchem der erwähnte Übelstand nicht anhaftet, dadurch erhalten, daß man absolut reinen Graphit mit neutralen, hohe Siedetemperaturen besitzenden Mineralölen und ähnlichen Kohlenwasserstoffen (etwa 6 bis 10 Gew.-Teile) anfeuchtet und unter einem hohen Druck von etwa

10 Atm. zu Stangen, Würfeln, Kugeln oder Tabletten formt. Es wird also bei der Herstellung dieses Schmiermittels die Verwendung aller klebrigen, in der Kälte erstarrenden Bindemittel, wie Wachs, Ceresin, Gummi, Harz etc. vermieden also gerade der Mittel, welche die Beweglichkeit der teilweise oder ganz erkalteten Maschinenteile so sehr erschweren.

Jarig Philippus van der Ploeg in Amsterdam: Verfahren zur Herstellung wässeriger Emulsionen von schweren Kohlenwasserstoffen und dergl. D.R.P. 191399 vom 8. April 1905. (Patentbl. 1908, **29**, 170.) — Das Verfahren besteht darin, daß als emulsionierende Mittel stickstoffhaltige organische Basen, wie Pyridin, Chinolin oder Alkaloide angewendet werden, wobei durch gleichzeitigen Zusatz von Ammoniak oder wässerigen alkalisch reagierenden Lösungen anorganischer oder organischer Alkaliverbindungen eine schwach alkalische Reaktion der Lösung herbeigeführt wird.

Dr. Kurt Koettnitz in Deuben, Bez. Dresden: Verfahren zur Abscheidung von Asphalt und asphaltartigen Stoffen aus Mineralölen und Mineralölrückständen. D.R.P. 191839 vom 13. Oktober 1906. (Patentbl. 1908, **29**, 170.) — Das Verfahren besteht darin, daß zur Ausfällung von Asphalt und asphaltartigen Stoffen aus Mineralölen und Mineralölrückständen Essigsäureester, insbesondere Essigsäureäthylester verwendet werden.

A. Oelker.

Gesetze, Gesetz-Entwürfe, Verordnungen u. s. w., Gerichts-Entscheidungen.

Butter, Speisefette und Öle.

Hamburg. Rechtsprechung. Urteil des Landgerichts Hamburg vom 26. März 1907 (I. St. 1588/1905) und des Hanseatischen Oberlandesgerichtes zu Hamburg (R. II. 47/1907) in Sachen C. und Genossen betr. Cesarine (gelbgefärbtes und streichfähig gemachtes Cocosfett). (Nach Abschriften der Urteile.)

I. Landgericht Hamburg. In der Strafsache gegen C. und Genossen wegen Vergehens gegen das Magarinegesetz, hat, auf die von der Staatsanwaltschaft gegen das Urteil des Schöffengerichts zu Hamburg vom 25. Oktober 1906 eingelegte Berufung, die Strafkammer I des Landgerichts Hamburg für Recht erkannt: Auf die Berufung der Staatsanwaltschaft wird das Urteil des Schöffengerichts aufgehoben. Die Angeklagten werden wegen Vergehens gegen das Magarinegesetz zu einer Geldstrafe von je 10 Mk., eventuell 1 Tag Gefängnis, ein jeder Angeklagte auch in die ihn betreffenden Kosten des Verfahrens verurteilt.

Gründe: Die beiden Angeklagten fabrizierten und vertrieben in den Jahren 1904 und 1905 hierselbst eine Cocosbutter „Cesarine", welche sie teilweise unter dieser, teilweise unter anderer Bezeichnung (als „Pflanzenfett", „Pflanzenbutter", „Kokosnußbutter", „Palmbutter") in den Handel brachten. Die Fabrikation dieses Produktes geschah in der Weise, daß reines unverfälschtes Cocosfett (Copra) durch ein besonderes Verfahren streichfähig gemacht und hierauf mit Butterfarbe gefärbt wurde. Die Ware wurde zur Verwendung beim Kochen, Braten und Backen an Bäcker und Bäckergrossisten verkauft. Da die „Cesarine" einen Zusatz von 10% Sesamöl nicht enthält, so ist gegen die Angeklagten das Hauptverfahren eröffnet worden wegen der Beschuldigung, zu Hamburg in den Jahren 1904 und 1905 gemeinschaftlich Magarine, ohne den die allgemeine Erkennbarkeit der Ware mittels chemischer Untersuchung erleichternden Zusatz von Sesamöl, vorsätzlich hergestellt und wissentlich verkauft zu haben. Vergehen gegen § 47 des Strafgesetzbuches, §§ 6 und 14 des Reichsgesetzes vom 15. Juni 1897, Ausführungbestimmungen vom 4. Juli 1897. — Die Angeklagten bestreiten, daß die „Cesarine" als Magarine zu bezeichnen sei und berufen sich darauf, daß sie vor dem Vertrieb ihres Fabrikates ein diese Auffassung teilendes Gutachten des Dr. L. eingezogen hätten. Das Schöffengericht hat die Angeklagten von der erhobenen Anklage freigesprochen. Die gegen dieses Urteil von der Staatsanwaltschaft form- und fristgerecht eingelegte Berufung erschien begründet. Nach § 1 Absatz 2 des Gesetzes vom 15. Juni 1897 sind als Magarine diejenigen der Milchbutter oder dem Butterschmalz ähnlichen Zubereitungen anzusehen, deren Fettgehalt nicht ausschließlich der Milch entstammt. Wenn das Schöffengericht aus der Fassung des Gesetzes folgert, daß das vorliegende Produkt schon um deswillen nicht unter den Begriff „Magarine" falle, weil es als reines Pflanzenfett überhaupt kein Milchfett enthalte, so ist diese Interpretation des § 1 Absatz 2 cit. in dem Urteil des Hanseatischen Oberlandesgerichts vom 13. Februar 1907 in Sachen L. und Genossen (R. II 114/1906)[1]) als rechtsirrtümlich widerlegt worden. Es fragt sich also lediglich, ob die „Cesarine" als eine „der Milchbutter oder dem Butterschmalz ähnliche Zubereitung" zu gelten habe. Das Gericht, welchem das Produkt der Angeklagten vorlag, hat diese Frage

---

[1]) Diese Zeitschrift 1907, **13**, 769.

bejahen zu müssen geglaubt, indem es sich im wesentlichen dem überzeugenden Gutachten des Sachverständigen Dr. Bu. anschließt, welcher sich in dieser Beziehung folgendermaßen geäußert hat: „Die „Cesarine" müsse, da sie aus der Bearbeitung eines Nahrungsmittels hervorgegangen sei, als „Zubereitung" bezeichnet werden. Sie sei in erster Linie dem Butterschmalz (d. h. der ausgeschmolzenen und dann wieder erstarrten Butter), in zweiter Linie aber auch der Milchbutter ähnlich. Als Merkmale der Ähnlichkeit kämen zunächst die gelbe Farbe, und die stoffliche Zusammensetzung („Cesarine" und Butterschmalz enthalten 100 %, Butter 80 % Fett), sodann die Eigenschaft der Streichfähigkeit in Betracht. Aber auch der Geruch und Geschmack der „Cesarine" sei derjenige von frischer Butter beziehungsweise frischem Butterschmalz, welche nicht gerade von hocharomatischem Geschmack und Geruch seien. Demgegenüber betonen die beiden Sachverständigen Dr. L. und Dr. Be., welche die Frage der Butterähnlichkeit verneinen, vor allem eine Differenz in Geruch und Geschmack und die Tatsache, daß die „Cesarine" beim Backen und Braten nicht, wie Butter, schäume und sich bräune. Das Gericht, welches sich, wie bereits erwähnt, den Ausführungen des Dr. Bu. angeschlossen hat, glaubt die Frage der Butterähnlichkeit vom Standpunkte des konsumierenden Publikums, welches nach den Intentionen des Magarinegesetzes vor Verwechselungen geschützt werden soll, beurteilen zu müssen (cf. Urteil des Oberlandesgerichts Kiel vom 8. März 1906 in Sachen M.[1]). Insoweit war festzustellen, daß die „Cesarine" alle wesentlichen Merkmale der Butter beziehungsweise des Butterschmalzes, wie diese bereits hervorgehoben sind, aufweist und daß etwa vorhandene Differenzen (insbesondere gewisse Unterschiede in Geruch und Geschmack, der Mangel des Schäumens und Bräunens beim Braten und Backen) so unwesentlich und geringfügig sind, daß sie dem Laien leicht entgehen könnten. Auf die Beweisanträge der Angeklagten kam es somit nicht an. Hiernach ist „Cesarine" als Magarine im Sinne des § 1 Absatz 2 cit zu bezeichnen. Die von dem Schöffengericht angezogene Ausnahmebestimmung des § 1 Absatz 4 Satz 2 cit. findet auf den vorliegenden Fall keine Anwendung, weil sie sich, wie ihre Stellung ganz unzweifelhaft ergibt, nur auf das in Absatz 4 behandelte Kunstspeisefett, nicht jedoch auf die in Absatz 2 behandelte Magarine bezieht. Wenn schließlich die Angeklagten — worauf der Vorderrichter Gewicht legt — auf Grund des Gutachtens des Dr. L. zu der Annahme gelangt sind, daß ihr Produkt nicht als Magarine anzusehen sei, so charakterisiert sich diese Meinung der Angeklagten lediglich als ein Irrtum über die Bedeutung des Strafgesetzes, welcher dieselben nicht vor Strafe zu schützen vermag. Da die Angeklagten, wie sie selbst nicht bestreiten, sämtliche für die Beurteilung der „Cesarine" wesentlichen Eigenschaften derselben gekannt, und ihr Fabrikat wissentlich, und zwar in gewolltem und bewußtem Zusammenwirken, ohne einen Zusatz von 10 % Sesamöl in den Handel gebracht haben, so liegt ihr Vorsatz hinsichtlich des ihnen durch den Eröffnungsbeschluß zur Last gelegten Vergehens klar zutage. Sie waren also auf Grund der angeführten Gesetzesbestimmungen zu bestrafen. Da es sich wesentlich um eine Prinzipienfrage handelt, erschien eine geringe Geldstrafe ausreichend. Den Kostenpunkt regelt § 497 der Strafprozeßordnung.

II. Hanseatisches **Oberlandesgericht zu Hamburg.** In der Strafsache gegen den C. wegen Vergehens gegen das Magarinegesetz, hat auf die von dem Angeklagten gegen das Urteil der Strafkammer I des Landgerichts Hamburg vom 26. März 1907 eingelegte Revision der Strafsenat des Hanseatischen Oberlandesgerichts zu Hamburg für Recht erkannt: Die Revision des Angeklagten C. wird unter Verurteilung desselben in die Kosten des Rechtsmittels als unbegründet verworfen.

Gründe: Die Ausführung der Revision, daß der Angeklagte nach den Gründen des angefochtenen Urteils sich, bevor er die „Cesarine" herstellte und in den Verkehr brachte, ein Gutachten von dem Dr. L. hätte geben lassen und auf Grund desselben die Überzeugung gewonnen hätte, dass die Ware nicht als butterähnlich zu betrachten sei, entspricht nicht dem Inhalte des Urteils. Dieses spricht nicht aus, daß der Angeklagte die „Cesarine" nicht als „butterähnlich" betrachtet hätte, sondern daß er zu der Annahme gelangt sei, daß das Produkt nicht als Magarine anzusehen sei, und führt weiter aus, daß ein Irrtum darüber, welchen Begriff das Gesetz dem Worte „Magarine" beilege, ein Irrtum über die Bedeutung des Strafgesetzes sei, welcher den Angeklagten nicht vor Strafe zu schützen vermöge. Diese Ausführung läßt einen Rechtsirrtum nicht erkennen. Eine Nachprüfung der von der Revisionsschrift aufgeworfenen tatsächlichen Frage, ob der Angeklagte durch seinen Geschmack, seinen Geruchssinn und sonstige Untersuchungen sich über das Vorhandensein bestimmter Eigenschaften der „Cesarine" habe täuschen lassen, ist danach überflüssig, würde auch in der Revisionsinstanz ausgeschlossen sein. Da das angefochtene Urteil auch im übrigen einen Rechtsirrtum nicht erkennen läßt, war die Revision des Angeklagten zu verwerfen.

[1]) Diese Zeitschrift 1907, **13**, 766.

Schluß der Redaktion am 25. Oktober 1908.

Für die Redaktion verantwortlich: Professor Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck der Kgl. Univ.-Druckerei von H. Stürtz in Würzburg.

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 10. 15. November 1908. 16. Band.

Alkalitätsbestimmungen von Fleischaschen und der Asche einiger Kaseinpräparate nach dem Fällungsverfahren von Farnsteiner.

Von

A. Kickton.

Mitteilung aus dem Staatlichen Hygienischen Institut zu Hamburg.

[Eingegangen am 1. September 1908.]

Der Hauptzweck der vorliegenden Arbeit war der, die Anwendbarkeit der Alkalitätsbestimmung nach dem Farnsteiner'schen Fällungsverfahren[1]) zum Nachweis von Zusätzen von Salzen zum Fleisch zu prüfen.

Zunächst wurde das Verfahren an einigen Salzen sowie an Fleischasche nachgeprüft und darauf die Alkalitätsbestimmung bei aus frischem Fleisch und trocknem Fleischpulver direkt erhaltener sowie nach Zusätzen von verschiedenen Salzen zum Fleisch hergestellter Asche vorgenommen.

Bei den Berechnungen ist das Atomgewicht Sauerstoff = 16 zugrunde gelegt.

Die Inversion der Salze bezw. der Aschen durch einstündiges gelindes Kochen mit Salzsäure wurde der einfacheren Ausführung wegen im Stickstoffkolben mit aufgesetztem etwa 1 m langem Glasrohr ausgeführt.

Bei diesem Verfahren ergab die Alkalitätsbestimmung die gleichen Werte, wenn $^1/_2$ N.-Salzsäure zur Anwendung gelangte oder dieselbe auf fast ihr doppeltes Volumen verdünnt wurde. Auch bei der Inversion mit einer ebenso verdünnten Salzsäure im offenen Stickstoffkolben ohne aufgesetztes Kühlrohr wurden dieselben Alkalitätswerte erhalten. Eine solche Verdünnung der $^1/_2$ N.-Salzsäure kann z. B. eintreten, wenn zur Alkalitätsbestimmung nur gerade ausreichende Aschenmengen hergestellt, in der Platinschale in einem bestimmten Volumen $^1/_2$ N.-Salzsäure gelöst und mit einem fast ebenso großen Volumen destillierten Wassers in den Inversionskolben übergeführt werden, oder wenn bestimmte Mengen von wässerigen Lösungen mit bekanntem Gehalt an Salzen mit einem etwas größeren Volumen von $^1/_2$ N.-Salzsäure zum Zwecke der Inversion versetzt werden.

Wurden jedoch die trocknen Mineralstoffe nur mit einem Zusatz von 20 ccm $^1/_2$ N.-Salzsäure ohne Verdünnung derselben im offenen Stickstoffkolben eine Stunde invertiert, so trat Säureverlust ein. Es ist deshalb sicherer, die Inversion bei Verwendung von Glaskolben stets mit aufgesetztem Kühlrohr vorzunehmen.

---

[1]) Diese Zeitschrift 1907, 13, 305.

I. Prüfung des Verfahrens.

A. Bestimmung der Alkalität von einigen Salzen.

Zur Untersuchung gelangten wasserfreies Dinatriumphosphat, Natriumpyrophosphat und Natriumcarbonat.

Das wasserfreie Dinatriumphosphat wurde erhalten durch Trocknen von krystallisiertem Dinatriumphosphat bei 110° C bis zur Gewichtskonstanz, das Natriumpyrophosphat durch Vortrocknen des krystallisierten Dinatriumphosphats bei 110° C und darauf folgendes gelindes Glühen unter Anwendung einer durchlochten Asbestplatte als Schutzvorrichtung zum Abhalten der Verbrennungsgase, welche auch stets bei der Herstellung von Aschen benutzt wurde.

Das Natriumcarbonat wurde durch Erhitzen von krystallisiertem Natriumbicarbonat im Trockenschrank bei 180° C bis zur Gewichtskonstanz gewonnen.

Abgewogene Mengen der Salze wurden zu bestimmtem Volumen in destilliertem Wasser gelöst und genau abgemessene Mengen (je 15 ccm) der Lösungen für die Alkalitätsbestimmungen verwendet. Die Ergebnisse dieser Bestimmungen waren folgende:

Tabelle I.
Alkalität für 1 g der Salze.

Bezeichnung der Salze	Berechnet	Gefunden			
		a) Fällungsverfahren			b) direktes Verfahren ohne Erhitzen
		nach der Inversion	nach 2 Minuten dauerndem Erhitzen	ohne Erhitzen	
Dinatriumphosphat (Na_2HPO_4)	— 7,03	—	—	—7,02	+7,12 } Indikator: Methylorange
Natriumpyrophosphat ($Na_4P_2O_7$)	— 7,51	—7,38	—	—0,05	+7,53
Natriumcarbonat (Na_2CO_3)	+18,85	—	+18,84	—	—

Die nach dem Fällungsverfahren erhaltenen Alkalitätswerte lagen demnach sowohl bei den Phosphaten, wie bei dem Natriumcarbonat nahe bei den berechneten. Beim Pyrophosphat lag die nach dem Fällungsverfahren ohne Erhitzen gefundene Alkalität entsprechend der neutralen Beschaffenheit des Salzes nahe bei $\pm$ 0.

B. Zusammensetzung von Fleischasche und aus derselben berechnete Alkalität.

Um für eine Reihe von Versuchen ein gleichmässiges Material zur Verfügung zu haben, wurde eine größere Menge von frischem, ausgesucht magerem Rindfleisch mit der Hackmaschine zerkleinert, im Trockenschrank bei 110° C getrocknet, zu Pulver zerrieben, nach gründlichem Durchmischen nochmals getrocknet und in einem gut schließenden Glasgefäß aufbewahrt. Das Fleischpulver enthielt 1,09 % Wasser und 4,225 % Asche.

Die für die Versuche verwendete Asche wurde durch Verkohlen einer größeren Menge des Fleischpulvers in einer Platinschale, Auslaugen mit heißem Wasser, Verbrennen des aschenfreien Filters mit der Kohle, Hinzugeben und Eindampfen des wässerigen Auszuges mit einigen Tropfen Ammoniumcarbonatlösung und gelindes Glühen des Rückstandes erhalten. Sie wurde gepulvert, gründlich durchgemischt im geschlossenen Wägegläschen aufbewahrt und vor dem Abwägen für die Alkalitäts-

bestimmung und die Analyse im Platintiegel unter Anwendung der Schutzvorrichtung zum Abhalten der Verbrennungsgase nochmals gelinde geglüht.

Die Alkalität für 1 g der Asche des Fleischpulvers wurde nach dem Fällungsverfahren nach der Inversion in doppelter Bestimmung zu — 4,50 gefunden.

Die Ermittelung der Bestandteile der Asche wurde nach dem von Farnsteiner[1]) angewandten Gange der Aschenuntersuchung ausgeführt. Die prozentualen Ergebnisse sowie die Berechnung der Alkalität der Asche aus der gefundenen Zusammensetzung sind in der nachstehenden Tabelle mitgeteilt.

Tabelle II.

Zusammensetzung der Fleischasche.

Basen	%	Milligramm-Äquivalente in 1 g	Säuren	%	Milligramm-Äquivalente in 1 g
Calciumoxyd (CaO) . . .	1,82	0,65	Phosphorsäure (P_2O_5)	38,42	16,23
Magnesiumoxyd (MgO) . .	3,62	1,79	Schwefelsäure (SO_3) .	1,09	0,27
Kaliumoxyd (K_2O)	38,47	8,16	Chlor (Cl)	6,01	1,70
Natriumoxyd (Na_2O) . . .	9,47	3,05	Kieselsäure (SiO_2) .	0,70	—
Eisenoxydphosphat ($Fe_2P_2O_8$)	0,90	—			
Basen . . .	54,28	13,65	Säuren	46,22	18,20
Säuren . . .	46,22				
	100,50				
ab O für Chlor	1,35				
	99,15				

Alkalitätsberechnung.

Basen	+13,65
Säuren	—18,20 (ohne SiO_2)
Alkalität für 1 g Asche	— 4,55

Die aus der prozentualen Zusammensetzung berechnete Alkalität für 1 g der Asche weicht demnach nur unerheblich von der nach dem Fällungsverfahren gefundenen Alkalität von — 4,50 ab.

C. Einfluß eines Zusatzes von überschüssigem Natriumcarbonat zum Fleisch auf die Zusammensetzung der Asche.

Zu diesen Versuchen wurde ein aus magerem Rindfleisch in gleicher Weise wie das unter B verwendete hergestelltes Rindfleischpulver benutzt, welches einen Wassergehalt von 1,85 % und einen Aschengehalt von 4,25 % besaß.

Zu den quantitativen Bestimmungen wurden je 4 g des Fleischpulvers sowohl direkt als nach dem Durchmischen mit je 0,2 g reinem Natriumcarbonat und etwas Wasser verascht. Die Berechnung der Ergebnisse erfolgte auf Prozente der beim direkten Veraschen ohne Zusatz erhaltenen Fleischasche sowie auf Prozente des Fleischpulvers.

Die Ergebnisse waren folgende:

[1]) Diese Zeitschrift 1907, 13, 317.

Tabelle III.

Bezeichnung der Säuren	Direkt hergestellte Asche		Nach einem Zusatz von überschüssigem Natriumcarbonat hergestellte Asche	
	% der Asche	% des Fleischpulvers	% der Asche	% des Fleischpulvers
Phosphorsäure (P_2O_5)	38,81	1,649	39,19	1,665
Schwefelsäure (SO_3)	2,02	0,086	6,05	0,257
Chlor (Cl)	5,84	0,25	8,35	0,355

Nach diesen Befunden hat sich in der mit einem Zusatz von Natriumcarbonat hergestellten Fleischasche gegenüber der ohne Zusatz erhaltenen Asche eine im Verhältnis zu den vorhandenen Mengen bedeutende Erhöhung des Schwefelsäure- und Chlorgehaltes ergeben, und auch der Phosphorsäuregehalt wurde, wenn auch nur in geringem Maße, bei der Veraschung mit Natriumcarbonat erhöht gefunden. Insgesamt sind beim Veraschen mit einem Zusatz von Natriumcarbonat 6,92% der ohne Zusatz erhaltenen Asche an Mineralsäuren mehr erhalten worden als beim direkten Veraschen des Fleischpulvers.

II. Alkalitätsbestimmungen von direkt oder nach dem Zusatz von Salzen hergestellten Fleischaschen.

A. Aus frischem mageren Rindfleisch direkt hergestellte Asche.

Es wurden 5 verschiedene Sorten ausgesucht mageren frischen Rindfleisches untersucht. Die angegebenen Werte stellen die Mittelwerte von je zwei Bestimmungen dar, deren Ergebnisse nur sehr wenig voneinander abwichen.

Die Asche wurde aus größeren Mengen des mit der Hackmaschine zerkleinerten Fleisches in gleicher Weise hergestellt, wie es bei dem Fleischpulver angegeben ist, und die für die Alkalitätsbestimmungen angewandten Aschenmengen wurden nach nochmaligem gelindem Glühen im Platintiegel direkt in den für die Inversion benutzten Stickstoffkolben gewogen und mit 20 ccm ½ N.-Salzsäure invertiert.

Bei der Fleischprobe No. 5 wurde sowohl in der angegebenen Weise verfahren, als auch eine bestimmte Fleischmenge (20 g) verascht, die ganze Asche in der Platinschale in 20 ccm ½ N.-Salzsäure gelöst, mit 15 ccm destillierten Wassers in den Stickstoffkolben übergeführt und invertiert. Auch hier stimmten die erhaltenen Alkalitätswerte fast genau überein. Die Ergebnisse waren folgende:

Tabelle IV.

Fleischprobe No.	Alkalität für 1 g Asche			Alkalität für 100 g Fleisch (Fällungsverfahren nach der Inversion)
	Fällungsverfahren nach der Inversion	Fällungsverfahren ohne Erhitzen	Direktes Verfahren (Indikator Methylorange)	
1	— 4,42	— 0,60	+ 6,62	etwa —5,3
2	— 4,37	—	—	„ —5,2
3	— 5,04	—	—	„ —6,0
4	— 4,62	—	—	„ —5,5
5	— 5,55	—	—	„ —6,7

Die bei den untersuchten Fleischproben nur innerhalb verhältnismäßig enger Grenzen schwankenden Alkalitätswerte ergaben demnach einen Mittelwert von etwa —5 für 1 g Fleischasche.

Nimmt man den Aschengehalt des frischen mageren Rindfleisches zu 1,2 % an, so ergibt sich aus den Versuchen No. 1 bis 5 für 100 g der untersuchten Fleischproben eine normale Alkalität von etwa — 5,2 bis — 6,7, im Mittel von etwa — 6. Da es sich stets um ausgesucht mageres Rindfleisch handelte, so kann hierbei der geringe Fettgehalt des Fleisches in Anbetracht der natürlichen Schwankungen des Wassergehaltes vernachlässigt werden.

B. Aus frischem magerem Rindfleisch bezw. aus Rindfleischpulver nach dem Zusatz von Salzen hergestellte Asche.

Zu diesen Versuchen wurde das zerkleinerte gründlich durchgemischte Rindfleisch Nr. 5 von den vorstehend unter A mitgeteilten Versuchen verwendet, welches einen Aschengehalt von 1,20 % und eine Alkalität für 1 g der Asche von — 5,55 besaß. Es wurde nach dem Zusatz von einigen Tropfen Chloroform in einem dicht geschlossenen Glasgefäß im Eisschrank aufbewahrt und hielt sich während der Dauer der Versuche, ohne zu verderben. Ferner wurde das bei den Versuchen unter I B verwendete Rindfleischpulver mit einem Aschengehalt von 4,225 % und einer Alkalität für 1 g der Asche von — 4,50 benutzt.

Die Zusätze von Salzen wurden in der Weise vorgenommen, daß entweder genau abgemessene Mengen von Lösungen mit bekanntem Gehalt an den betreffenden Salzen, oder abgewogene Mengen der Salze und etwas Wasser zu bekannten Mengen des Fleisches bezw. des Fleischpulvers hinzugegeben und gründlich durchgemischt wurden. Die Massen wurden darauf getrocknet und verascht.

Auch hier wurden die Alkalitätsbestimmungen stets mehrfach ausgeführt und gute Übereinstimmungen erhalten. Insbesondere ergaben die Versuche mit der nur mit einem Kochsalzzusatz hergestellten Fleischasche bei verschiedener Art der Ausführung sehr nahe beieinander liegende Alkalitätswerte. Hierbei wurde zuweilen eine bestimmte Fleischmenge mit einem bekannten Kochsalzzusatz verascht und die erhaltene Gesamtasche zur Alkalitätsbestimmung verwendet, zuweilen auch aus einer größeren Fleischmenge mit einem entsprechenden Kochsalzzusatz die Asche hergestellt und ein bestimmter Anteil der erhaltenen Gesamtasche zur Alkalitätsbestimmung angewandt. Auf die erstere Art der Ausführung beziehen sich die entsprechenden Zahlen der Tabelle.

Es wurden die in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellten Befunde erhalten.

Tabelle V.

Versuch Nr.	Angewandte Substanz	Zusatz von wasserfreiem Natriumcarbonat	Zusatz von wasserfreiem Chlornatrium	Zusatz von wasserfreiem Natriumbenzoat	Zusatz von wasserfreiem Dinatriumphosphat	Gewogenes Aschengemenge	Berechnete Summe der Fleischasche und der Zusätze	Alkalität des gewogenen Aschengemenges	Alkalität für 1 g des Aschengemenges	Alkalität für 1 g Fleischasche, berechnet für die ohne Zusatz erhaltene Fleischasche	Wahrscheinliche Alkalität für 1 g Fleischasche, berechn. unter Berücksichtigung des Mehrbetrages an Fleischasche beim Veraschen mit Natriumcarbonat	Alkalität für 100 g Fleisch berechnet
1	10 g Fleisch	0,100 g	—	—	—	0,2090 g	0,2200 g	+0,94	+4,50	—7,86	etwa —7,3	+9,4
2	20 g Fleisch	—	1,1934 g	—	—	1,4210 g	1,4334 g	—0,90	—0,63	—3,75	—	—4,5
3	10 g Fleisch	0,100 g	0,5967 g	—	—	0,8020 g	0,8167 g	+0,94	+1,17	—7,86	etwa —7,3	+9,4
4	2 g Fleischpulver	0,118 g	—	—	—	0,1960 g	0,2025 g	+1,66	+8,46	—6,66	etwa —6,2	etwa +23,6
5	2 g Fleischpulver	—	—	0,321 g (entsprechend 0,118 g Na_2CO_3)	—	0,1945 g	0,2025 g	+1,68	+8,64	—6,43	etwa —6,0	etwa +23,9
6	2 g Fleischpulver	—	—	—	0,1203 g	0,1980 g	0,1972 g	—1,20	—6,06	—	—	etwa —17

Über die in Tabelle V verzeichneten Befunde ist folgendes zu bemerken:

Zu Versuch 1. Zusatz von Natriumcarbonat.

Der Fehlbetrag von 0,011 g an den gewogenen Mineralstoffen gegenüber der berechneten Summe dürfte im wesentlichen durch die teilweise Austreibung von Kohlensäure durch die überschüssige Phosphorsäure der in dem Fleisch enthaltenen sauren Phosphate verursacht sein.

Wie nach den Versuchen unter I zu erwarten war, hat sich beim Veraschen mit Natriumcarbonat eine nicht unbeträchtliche Erhöhung der auf die Mineralbestandteile des Fleisches entfallenden negativen Alkalität gegenüber der Alkalität der direkt hergestellten Fleischasche ergeben.

Die auf 1 g Fleischasche entfallenden Alkalitätswerte berechnen sich, wie folgt:

0,2090 g Asche hatten	+0,94 Alkalität
0,1000 g Na_2CO_3 haben	+1,884 „
0,1200 g Fleischasche ohne Zusatz	—0,944 Alkalität
1 g „ „ „	—7,86 „

Diese Berechnung setzt allerdings voraus, dass kein Alkaliverlust beim Veraschen eintritt. Da jedoch, was schon von Farnsteiner nachgewiesen ist und durch die entsprechenden Versuche unter I C bestätigt gefunden wurde, beim Veraschen mit überschüssigem Natriumcarbonat die Summe der Mineralsäuren der Asche nicht unerheblich höher gefunden wird als beim direkten Veraschen, und zwar nach den diesseitigen Versuchen um rund 7 % der beim direkten Veraschen erhaltenen Fleischasche, s

entspricht die auf die angewandte Fleischasche entfallende negative Alkalität von 0,944 tatsächlich einer größeren Aschenmenge als 0,12 g, und zwar etwa 0,128 g Asche, und die wahrscheinliche Alkalität für 1 g der Mineralbestandteile des Fleisches dürfte daher hier etwa —7,3 betragen. Die so gefundene Erhöhung der negativen Alkalität belief sich demnach unter den vorliegenden Umständen für 1 g Fleischasche auf etwa 1,8.

In Übereinstimmung hiermit wurde die positive Alkalität für 1 g des Aschengemenges niedriger gefunden, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

0,12 g Fleischasche	hatten	—0,666 Alkalität
0,10 g Na_2CO_3	haben	+1,884 „
0,22 g Aschengemenge		+1,218 Alkalität
1 g „		+5,54 berechnete Alkalität
		+4,50 gefundene „

Die für 1 g des Aschengemenges gefundene Alkalität von +4,50 ist also um 1,04 niedriger ausgefallen, die negative Alkalität der Mineralbestandteile des Fleisches daher beim Veraschen mit überschüssigem Natriumcarbonat stärker zur Geltung gekommen, was auch schon aus der für 1 g der reinen Fleischasche berechneten Alkalität hervorgeht. Diese Erscheinung dürfte besonders darauf zurückzuführen sein, daß der Überschuß an Phosphorsäure durch das Alkali gebunden wird und daher nicht mehr imstande ist, Chlor und Schwefelsäure auszutreiben wie beim Veraschen ohne Alkalizusatz.

In gleicher Weise lassen sich die entsprechenden Beobachtungen bei den Versuchen No. 3, 4 und 5 erklären.

Zu Versuch 2. Zusatz von Chlornatrium.

Das verwendete Kochsalz erwies sich als sehr rein; es enthielt außer 99,45 % Chlornatrium nur etwas Feuchtigkeit.

Der Versuch ergibt, daß ein Zusatz von Kochsalz ähnlich wirkt wie ein Alkalizusatz; die negative Alkalität wird verhältnismäßig stark herabgesetzt. Entsprechende Ergebnisse wurden auch nach dem Veraschen von Rindfleischpulver mit einem Zusatz von Kochsalz erhalten. Diese Befunde dürften durch eine stärkere Austreibung von Chlor durch die überschüssige Phosphorsäure der Mineralbestandteile des Fleisches beim Veraschen mit den verhältnismäßig großen Mengen des zugesetzten Kochsalzes als beim Veraschen ohne Zusatz bedingt sein.

Bei der Berechnung der Alkalität auf 100 g Fleisch macht sich diese Erniedrigung der negativen Alkalität sehr deutlich bemerkbar. Im vorliegenden Falle berechnet sich die gefundene Alkalität für 100 g des Fleisches nach verschiedenen Versuchen zu etwa —4,5 gegen —6,7 bei dem ursprünglichen Fleisch. Die Herabsetzung der negativen Alkalität der Fleischasche durch den Kochsalzzusatz betrug, auf 100 g Fleisch abzüglich des Kochsalzzusatzes berechnet, demnach 2,2, und die auf 100 g Fleisch berechnete mittlere Alkalität dürfte etwa —3,8 betragen.

Es empfiehlt sich deshalb, bei vorhandenem Kochsalzzusatz zum Fleisch eine gefundene negative Alkalität der Asche auf 100 g Fleisch zu berechnen, um einen Anhalt zu gewinnen, ob etwa noch sonstige mineralische Zusätze außer Kochsalz in Frage kommen. Bei der Beurteilung ist mit der Erniedrigung der ursprünglichen negativen Alkalität durch den Kochsalzzusatz zu rechnen.

Zu Versuch 3. Gleichzeitiger Zusatz von Natriumcarbonat und Chlornatrium.

Aus 10 g Fleisch mit Zusätzen von 0,1 g Natriumcarbonat und 0,5967 g Chlornatrium wurden 0,802 g Asche erhalten, entsprechend 0,209 g eines Gemenges von Fleischasche und Natriumcarbonat nach dem Versuch 1.

Da das verwendete Fleisch einen Aschengehalt von 1,2% besaß, so würde die Summe der Mineralbestandteile 0,8167 g betragen. Der Gewichtsverlust beim Veraschen betrug demnach 0,0147 g, war also beim gleichzeitigen Zusatz von Natriumcarbonat und Kochsalz verhältnismäßig größer als beim alleinigen Zusatz des ersteren, welcher Umstand wahrscheinlich durch die Verflüchtigung von etwas Chlornatrium neben der Austreibung eines Teils der Kohlensäure bei der Herstellung der verhältnismäßig großen Aschenmenge, wobei ein längeres Glühen erforderlich war, verursacht worden ist.

Die Erhöhung der auf 1 g Fleischasche entfallenden negativen Alkalität gegenüber derjenigen der ohne Zusatz hergestellten Fleischasche betrug hier ebenso wie beim Veraschen mit alleinigem Zusatz von Natriumcarbonat etwa 1,8, und ebenso wie bei dem Versuch 1 berechnet sich die Alkalität für 1 g eines Gemenges von Fleischasche und Natriumcarbonat zu + 4,50, die Alkalität für 100 g Fleisch zu + 9,4. Beim Zusatz von Natriumcarbonat zu dem mit einem Kochsalzzusatz versehenen Fleisch entsprechen daher die Ergebnisse der Alkalitätsbestimmung denjenigen der nur mit einem Zusatz von Natriumcarbonat zum Fleisch erhaltenen Asche.

Zu Versuch 4. Aus Rindfleischpulver nach einem Zusatz von Natriumcarbonat hergestellte Asche.

Die Alkalität für 1 g der ohne Zusatz gewonnenen Asche des Rindfleischpulvers betrug — 4,50. Die erhaltenen Ergebnisse waren demnach bezüglich der gefundenen Alkalität des Aschengemenges und der Erhöhung der wahrscheinlichen negativen Alkalität der reinen Fleischasche, welche um etwa 1,7 höher gefunden wurde als bei der ohne Zusatz hergestellten Asche, ähnliche wie bei dem Versuch 1.

Zu Versuch 5. Aus Rindfleischpulver nach einem Zusatz von Natriumbenzoat hergestellte Asche.

Da als Zusätze zum Fleisch auch Alkalisalze organischer Säuren in Frage kommen können, wie dies z. B. bei der Verwendung von sogenannten Hacksalzen, die häufig Natriumbenzoat enthalten, bei der Herstellung von Hackfleisch der Fall ist, so wurde auch die Alkalität der nach einem Zusatz von Natriumbenzoat zum Fleischpulver erhaltenen Asche festgestellt.

Das verwendete bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Natriumbenzoat ergab 36,74% Asche, während das wasserfreie Salz theoretisch 36,81% Natriumcarbonat entspricht. Für 1 g der Asche des Salzes wurde die Alkalität zu + 18,84 gefunden. Sie stimmte demnach gut mit der berechneten Alkalität des Natriumcarbonats von + 18,85 überein.

Die Ergebnisse der Alkalitätsbestimmung bei der aus dem Fleischpulver nach einem Zusatz von Natriumbenzoat hergestellten Asche wichen nicht wesentlich von denen des Versuchs 4 ab, bei dem ein Zusatz von Natriumcarbonat stattgefunden hatte.

Der Zusatz von beim Veraschen Alkalicarbonat ergebenden Salzen organischer Säuren zum Fleisch beeinflußt hiernach die Alkalität der Asche in derselben Weise wie ein direkter Zusatz von Alkalicarbonat.

Zu Versuch 6. Zusatz von Dinatriumphosphat.

Hier wurde ein anderes Dinatriumphosphat verwendet als dasjenige, mit welchem die unter IA mitgeteilten Versuche mit diesem Salz angestellt wurden.

6 g krystallisiertes Dinatriumphosphat ergaben beim Trocknen bei 110° C 2,406 g des wasserfreien Salzes. Die Alkalität für 1 g des letzteren wurde nach dem Fällungsverfahren zu — 6,98 ermittelt, während die Berechnung für 1 g reines wasserfreies Dinatriumphosphat eine Alkalität von — 7,03 ergibt. Für 1 g des aus dem verwendeten Dinatriumphosphat beim Glühen entstehenden Pyrophosphats ist hiernach eine Alkalität von — 7,46 anzunehmen.

Der Versuch hat ergeben, daß beim Zusatz von verhältnismäßig recht reichlichen Mengen von Dinatriumphosphat zum Fleischpulver bezw. zum Fleisch die negative Alkalität für 1 g des Aschengemenges gegenüber derjenigen der ohne Zusatz hergestellten Fleischasche (— 4,50) nur mäßig erhöht war und ebenso wie die Höhe des erhaltenen Aschengemenges nur unerheblich von dem theoretisch zu erwartenden Werte abweicht.

Bei der Berechnung der gefundenen Alkalität auf 100 g Fleisch, welche einen Wert von — 17 ergibt, zeigt sich jedoch bei diesem Zusatz eine sehr bedeutende Erhöhung gegenüber der normalen negativen Alkalität der reinen Fleischasche, sodaß sich bei dieser Art der Berechnung schon mäßige Zusätze von Dinatriumphosphat zu erkennen geben werden.

Bei gleichzeitigen Zusätzen von Diphosphat und Alkalicarbonaten bezw. Alkalisalzen organischer Säuren, welche z. B. bei der Verwendung der sogenannten Hacksalze in Frage kommen können, oder von Erdalkalien können sich bei der Verwendung von verhältnismäßig geringen Mengen der alkalischen Zusätze die Alkalitätswerte allerdings derart ausgleichen, daß eine normale negative Alkalität für 1 g der Asche erhalten wird. Jedoch auch in solchen Fällen wird meistens eine in Anbetracht der durchschnittlichen normalen Höhe des Aschengehaltes des mageren Rindfleisches, welcher bei einem Wassergehalt des Fleisches von etwa 75 % zu etwa 1,2 % anzunehmen sein dürfte, eine erhebliche Erhöhung des Aschengehalts gefunden werden, da derartige Salzgemische dem Fleisch gewöhnlich in verhältnismäßig reichlichen Mengen zugesetzt zu werden pflegen; denn häufig wird dem Hackfleisch bis zu 1 % und mehr an Hacksalzen zugesetzt. Ferner wird auch in derartigen Fällen bei normaler Alkalität für 1 g Asche die Alkalität für 100 g Fleisch immer noch erheblich erhöht erscheinen.

Es kann auch bei gleichzeitigem Vorliegen von Diphosphat- und alkalischen Zusätzen zum Fleisch der Fall eintreten, daß die Alkalität für 100 g Fleisch normal gefunden wird; dann wird jedoch die auf 1 g Asche entfallende negative Alkalität erheblich erniedrigt sein. Hieraus sowie aus der Erhöhung des Aschengehalts wird dann auf die Gegenwart der Zusätze geschlossen werden können. Es empfiehlt sich daher, in derartigen Fällen die Alkalität sowohl für 1 g Asche wie für 100 g Fleisch zu berechnen.

Bei unter Berücksichtigung des Wasser- und Fettgehaltes des Fleisches wesentlich erhöhtem Aschengehalt wird es stets angebracht erscheinen, auch eine Bestimmung

des Kochsalzgehaltes der Asche auszuführen und bei einem etwaigen Überschuß an Kochsalz über den normalen Kochsalzgehalt der Fleischasche von rund 7,7 %[1]) bei der Beurteilung der gefundenen Alkalität zu beachten, daß ein erheblicher Kochsalzzusatz, falls nicht gleichzeitig ein Zusatz von überschüssigem Alkali stattgefunden hat, die Alkalität der Fleischasche nach den Versuchen unter II B 2 wesentlich beeinflussen kann.

Zusätze neutraler anorganischer Salze werden im allgemeinen die negative Alkalität für 1 g der Gesamtasche herabsetzen, jedoch die Alkalität für 100 g Fleisch nicht verändern.

Zusätze von Salpeter, welcher beim Veraschen mit organischen Substanzen Alkalicarbonat bildet, oder von schwefligsaurem Natrium sowie Borsäure oder deren Salzen zum Fleisch dürften bei den Alkalitätsbestimmungen störend wirken, ihre Höhe kann jedoch durch eine der bekannten analytischen Methoden ermittelt werden.

In der vorliegenden Arbeit konnte naturgemäß nur ein beschränkter Teil der in Betracht kommenden bezw. möglichen Zusätze von Salzen zum Fleisch berücksichtigt werden. In besonderen Fällen dürften sich daher weitere vergleichende Versuche mit entsprechenden Zusätzen zum Fleisch empfehlen, um Anhaltspunkte für die Beurteilung derartiger Fleischproben auf Grund der Alkalitätsbestimmung zu erhalten.

Ergebnisse der Versuche.

Die erhaltenen Ergebnisse lassen sich kurz dahin zusammenfassen, daß die von Farnsteiner in seiner Arbeit über den wahren Alkalitätswert der Aschen[2]) erhaltenen Ergebnisse, soweit sie hier zur Nachprüfung gelangten, bestätigt gefunden wurden. Die nach dem Fällungsverfahren gefundenen Alkalitätswerte der untersuchten Salze entsprachen der nach ihrer Zusammensetzung zu erwartenden Alkalität und wichen nur unwesentlich von den berechneten Werten ab. Auch bei der Fleischasche ergab die nach dem Fällungsverfahren bestimmte Alkalität einen sehr nahe bei der aus ihrer Zusammensetzung berechneten Alkalität liegenden Wert.

Die nach dem direkten Verfahren bestimmte Alkalität fällt bei einem Gehalt der Asche an Phosphaten sehr viel zu hoch nach der positiven Seite aus und zwar bei der Anwendung von Methylorange als Indikator stärker als beim Tüpfeln auf Lackmuspapier, wie aus den weiter hinten mitgeteilten Alkalitätsbestimmungen von Aschen eiweißhaltiger diätetischer Nährmittel hervorgeht. Das direkte Verfahren kann selbst bei in Wirklichkeit vorhandener negativer Alkalität, wie beim Dinatriumphosphat, und auch bei neutralen Salzen, wie Natriumpyrophosphat, sowie bei neutralen bezw. nach der Inversion eine negative Alkalität zeigenden Aschen stark positive Werte ergeben. Bei Anwesenheit von überschüssigem Alkali neben Phosphaten kann daher ein erheblich höherer Gehalt an dem ersteren, als er tatsächlich vorhanden ist, und beim Fehlen von überschüssigem Alkali selbst die Gegenwart desselben vorgetäuscht werden.

Die Alkalität für 1 g der durch direktes Veraschen hergestellten normalen Fleischasche wurde im Mittel zu etwa —5, für 100 g Fleisch zu etwa —6 gefunden.

---

[1]) Nach J. König's Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel 2, 424 enthält die Fleischasche im Mittel 4,66 % Chlor.

[2]) Diese Zeitschrift 1907, 13, 305.

Bei starkem Zusatz von Kochsalz zum Fleisch wird die negative Alkalität der dem Fleisch entstammenden Asche erniedrigt.

Beim Veraschen mit einem Zusatz von überschüssigem Natriumcarbonat findet besonders infolge der Verhinderung der teilweisen Austreibung von Chlor und Schwefelsäure eine Erhöhung der Menge der in der Gesamtasche enthaltenen Mineralbestandteile des Fleisches gegenüber derjenigen ohne Zusatz erhaltener Fleischasche statt. Da hierbei die negative Alkalität der überschüssigen Phosphorsäure der sauren Phosphate des Fleisches bei der Alkalitätsbestimmung stärker zur Geltung kommt, so wird die in dem alkalischen Aschengemenge auf die vorhandenen Mineralbestandteile des Fleisches entfallende negative Alkalität auch bei gleichzeitig vorliegendem starken Kochsalzzusatz erhöht. Diese Erhöhung betrug für 1 g der Mineralbestandteile des Fleisches gegenüber der negativen Alkalität der durch direkte Veraschung ohne jeden Zusatz hergestellten Fleischasche etwa 1,8.

Die Bestimmung der Alkalität der Asche nach dem Fällungsverfahren in Verbindung mit der Bestimmung des Wasser-, Fett- und Aschengehaltes des Fleisches kann unter Berücksichtigung eines etwaigen Kochsalzzusatzes Aufschluß über etwaige sonstige Zusätze von Salzen zum Fleisch und bei stärkeren derartigen Zusätzen unter Umständen auch über die annähernde Höhe derselben geben.

Im allgemeinen empfiehlt es sich, die Bestimmung der Alkalität mit der direkt unter Einhaltung der üblichen Vorsichtsmaßregeln hergestellten Asche auszuführen und die Alkalität auf 1 g Asche bezw. auf 100 g Fleisch zu berechnen.

III. Alkalitätsbestimmungen von aus Casein und casein- bezw. eiweißhaltigen Präparaten hergestellter Asche.

Aus gegebener Veranlassung war es im Anschluß an die oben mitgeteilten Versuche von Interesse, die Alkalitätsbestimmung auch bei der Asche von verschiedenen aus Casein hergestellten bezw. caseinhaltigen diätetischen Nährmitteln vorzunehmen.

A. Selbst hergestelltes Casein.

Als Vergleichsmaterial behufs Feststellung der Alkalität der Asche von auf verschiedene Art gewonnenem Casein wurde zunächst Casein aus Magermilch hergestellt und zwar sowohl durch Erhitzen der Milch mit Essigsäure (zu je 100 ccm Milch wurden 4 ccm 20%-ige Essigsäure hinzugegeben und 4 Minuten bei 70—75° C erhitzt) als auch durch halbstündiges Erwärmen der Milch mit einer kleinen Menge Labpulver bei 30° C. Das verwendete Labpulver besaß nur einen sehr geringen Gehalt an Mineralbestandteilen, welche alkalisch reagierten und im wesentlichen aus löslichen Phosphaten bestanden.

Die überstehende Flüssigkeit wurde durch ein Koliertuch gegossen, von dem abgeschiedenen Casein möglichst abgepreßt, das letztere dreimal mit einer größeren Menge Leitungswasser aufgeschwemmt, nach dem Absetzen wieder abgepreßt, getrocknet, gepulvert, nochmals bei 105° C getrocknet und in geschlossenen Gläsern aufbewahrt. Beide Sorten des so hergestellten Caseinpulvers zeigten nach dem Trocknen ein gelbliches Aussehen.

Die Bestimmungen der Asche und ihrer Alkalität ergaben folgendes:

Tabelle VI.

Alkalität für 1 g Asche.

Herstellung des Caseins	Asche %	Fällungs-verfahren nach der Inversion	Fällungs-verfahren ohne Erhitzen	Direktes Verfahren Indikator Methylorange	Direktes Verfahren Indikator Lackmus
Mit Essigsäure gefällt.	1,02	— 21,69	(— 1,60)	(— 1,15)	—
Mit Labpulver gefällt.	6,79	— 0,92	± 0	+ 11,46	+ 8,25

Die Asche des durch Fällung mit Essigsäure erhaltenen Caseins bildete eine klare, glasige, geschmolzene Masse, welche auf Lackmuspapier stark sauer reagierte.

Da sie sich bei einem Versuche der Alkalitätsbestimmung nach der Inversion selbst bei einstündigem Kochen mit $^1/_2$ N.-Salzsäure nur unvollständig löste, wurde die Alkalitätsbestimmung bei der durch Veraschen einer abgewogenen Menge des Caseins mit einem bekannten Zusatz von überschüssigem reinem Natriumcarbonat hergestellten Asche ausgeführt, wobei sich diese als in der angewandten $^1/_2$ N.-Salzsäure völlig löslich erwies. Der in der Tabelle angegebene Alkalitätswert von —21,69 bezieht sich auf 1 g der ohne Zusatz erhaltenen Asche. Nach diesem Wert sowie nach der saueren Reaktion der direkt hergestellten Asche auf Lackmuspapier dürfte dieselbe im wesentlichen aus Metaphosphaten bestehen und daneben noch einen Überschuß von freier Phosphorsäure bezw. Metaphosphorsäure enthalten.

Auch die nach dem Fällungsverfahren ohne Erhitzen, sowie nach dem direkten Verfahren bei der ohne Zusatz hergestellten Asche erhaltenen Alkalitätswerte dürften besonders in Anbetracht des Umstandes, daß hierbei stets nur ein kleiner Teil der angewandten Asche in Lösung ging, für einen Gehalt der Asche an freier Säure sprechen und deren Gegenwart auf die Gewinnung des Caseins durch Fällen mit Essigsäure zurückzuführen sein.

Die Asche des mit Labpulver gefällten Caseins bestand im wesentlichen aus phosphorsaurem Kalk und zeigte neutrale Reaktion gegen Lackmus, dagegen eine geringe negative Alkalität nach dem Fällungsverfahren nach vorangegangener Inversion.

B. Caseinhaltige Nährmittel.

Die Untersuchung von einigen caseinhaltigen Nährpräparaten ergab die in der folgenden Zusammmenstellung mitgeteilten Befunde.

Tabelle VII.

Alkalität für 1 g Asche.

Bezeichnung	Asche %	Fällungsverfahren: Nach der Inversion	Fällungsverfahren: Ohne Erhitzen	Fällungsverfahren: Nach 2 Minuten dauerndem Kochen	Direktes Verfahren: Indikator Methylorange	Direktes Verfahren: Indikator Lackmus
1. Plasmon, Siebold's Milcheiweiß	7,85	+ 3,95	—	+ 3,97	+ 13,07	+ 12,04
2. Nutrose, lösliches Milcheiweiß der Farbwerke Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.	3,40	— 2,80	± 0	—	+ 9,48	+ 7,48
3. Eucasin, Deutsche Hartspirituswerke und Chemikalienfabrik A.-G. Berlin W.	4, 0	— 0,96	± 0	—	+ 5,47	+ 4,52
4. Galaktogen von Thiele & Holzhausen, Barleben	7,30	+ 15,66	—	+ 15,77	+ 22,12	+ 21,43
5. Sanatogen, Bauer & Co., Berlin, Sanatogen-Werke	4,92	— 14,40	—	—	+ 2,40	+ 0,73

Das Plasmon stellte ein feines, gelbes, geruchloses und fast geschmackloses Pulver dar, welches sich in Wasser beim Erwärmen mit alkalischer Reaktion löste.

Die Asche reagierte stark alkalisch, enthielt reichlich Kalk und Phosphorsäure und gab, mit Salzsäure übergossen, etwas Kohlensäureentwickelung. Magnesia war nicht nachweisbar.

Nach der Höhe des Aschengehaltes kann mit Lab gefälltes Casein zur Herstellung des Plasmons Verwendung gefunden haben. Da die Asche des mit Lab aus Magermilch gefällten Caseins, wie die entsprechenden Versuche ergaben, eine wenn auch nicht hohe negative Alkalität besitzt, so dürfte aus der nach dem Fällungsverfahren gefundenen positiven Alkalität der Asche auf die Gegenwart von überschüssigem Alkali in dem Präparat zu schließen sein, welches wahrscheinlich zum Zwecke des Löslichmachens des Caseins Verwendung gefunden hat.

Die Nutrose erwies sich als ein feines, geruch- und geschmackloses Pulver und war in Wasser beim Erwärmen mit schwach alkalischer Reaktion löslich. Die Asche reagierte stark alkalisch. Kohlensäure war darin nicht nachweisbar. Die nach dem Fällungsverfahren erhaltenen Alkalitätswerte sprechen dafür, daß der Phosphorsäuregehalt des Präparates mindestens zum Teil in Form von Pyrophosphaten vorliegt.

Das Eucasin war ein schwach gelblich weißes, in Wasser beim Erwärmen mit fast neutraler, höchstens eine Spur alkalischer Reaktion lösliches Pulver. Nach dem Aufdruck auf der Umhüllung besteht das Eucasin zum größten Teil aus einer Verbinduug des Caseins mit Ammoniak. Mit Magnesia und Wasser erhitzt, gab es etwas Ammoniak aus. Die Asche war in Wasser fast völlig löslich, reagierte gegen Lackmuspapier stark alkalisch und enthielt reichlich Phosphorsäure.

Das Galaktogen war auf der Umhüllung als durch ein patentiertes stark sauerstoffhaltiges Präparat aufgeschlossenes Milcheiweiß bezeichnet. Es stellte ein gelbliches, in Wasser auch beim Erwärmen nur schwer lösliches Pulver von alkalischer Reaktion dar. Seine Asche reagierte stark alkalisch und enthielt mäßige Mengen von Phosphorsäure, wenig Kalk und reichlich Magnesia. Kohlensäure war direkt nicht nachweisbar, jedoch nach längerem Stehen der Asche an der Luft deutlich vorhanden, wahrscheinlich durch überschüssige Magnesia angezogen. Die hohe positive Alkalität der Asche erklärt sich aus dem Magnesiagehalt.

Das Sanatogen erwies sich als ein feines weißes Pulver, welches in Wasser mit schwach saurer Reaktion löslich war. Die Asche bildete ein klares, in Wasser mit schwach alkalischer Reaktion fast völlig lösliches Glas und enthielt reichlich Phosphorsäure, wenig Kalk und viel Natron. Kali sowie Schwefelsäure und Chlor konnten nicht nachgewiesen werden.

Nach den Angaben in der Literatur[1]) enthält das Präparat neben anderen Bestandteilen glycerinphosphorsaures Natrium. Beim Veraschen müßte aus diesem Salz Natriumpyrophosphat entstehen. Für 1 g des letzteren berechnet sich eine Alkalität von — 7,51. Die nach der Inversion gefundene Alkalität von — 14,40 ist erheblich höher; daher mußten auch in der Asche Phosphate enthalten sein, die eine höhere negative Alkalität nach der Inversion besitzen als das Natriumpyrophosphat, also Metaphosphate. Nach der Höhe ihres Alkalitätswertes enthielt die Asche Pyro- und Metaphosphate zu etwa gleichen Teilen.

Einen sicheren Schluß, ob bei der Herstellung der untersuchten caseinhaltigen Nährmittel mit Essigsäure oder mit Lab gefälltes Casein verwendet worden ist, lassen die ausgeführten Alkalitätsbestimmungen im allgemeinen nicht zu, da auch das eine stark saure Asche liefernde, mit Essigsäure gefällte Casein nach dem Zusatz von Alkalien oder Erdalkalien eine Asche von nur geringer negativer Alkalität, wie sie das mit Lab gefällte Casein besitzt, oder selbst von positiver Alkalität ergeben kann.

In Fällen, bei denen eine deutlich positive Alkalität der Asche von aus Casein hergestellten Präparaten gefunden wird, wie dies beim Plasmon und Galaktogen der Fall war, dürfte jedoch mit Sicherheit auf einen Zusatz von Alkalien oder Erdalkalien als solchen oder in Form von kohlensauren Salzen bezw. von sonstigen, alkalische Aschen liefernden Verbindungen zu schließen sein.

[1]) Diese Zeitschrift 1905, 10, 362.

Über die Verwendbarkeit der Resorcin-Salzsäure-Reaktion nach Fiehe zum Nachweis von künstlichem Invertzucker im Wein.

Von

A. Kickton.

Mitteilung aus dem Staatlichen Hygienischen Institut zu Hamburg.

[Eingegangen am 1. September 1908.]

Die interessanten Mitteilungen von J. Fiehe über den Nachweis von Zusätzen künstlichen Invertzuckers zu Honig gaben mir Anregung, die Anwendbarkeit der Resorcin-Salzsäure-Reaktion auf die Untersuchung von Wein zu prüfen.

Bei der Inversion von Saccharose mit Säuren bilden sich Nebenprodukte, welche durch eine beginnende Zersetzung der Fructose oder des Invertzuckers zu erklären und je nach der Natur der verwendeten Säuren, der Dauer ihrer Einwirkung und der Stärke der Erwärmung verschieden sind[1]). Nach den Angaben in der Literatur werden jedoch bei der Inversion von Saccharose mit organischen Säuren von Nebenprodukten freie Reaktionsmassen erhalten[2]).

Die Nebenprodukte der Inversion geben mit Resorcin und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur eine Rotfärbung. Die Reaktion ist von Seliwanoff mit Fruchtzucker erhalten worden[3]). Daß die Nebenprodukte die Färbung des Reagens verursachen, ist zuerst von Tollens beobachtet worden[4]).

Eine Auflösung von 1 g Resorcin in 100 g Salzsäure vom spez. Gewicht 1,124 oder 1,19 bleibt nach diesseits angestellten Versuchen bei der Behandlung mit Reduktionsmitteln, wie Zink und Natriumsulfit, unverändert farblos, färbt sich jedoch bei gewöhnlicher Temperatur beim Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd bald orange, beim Zusatz von Salpetersäure anfangs orange und nach einiger Zeit tiefrot, bei kurzem Erhitzen mit dieser Säure sofort orange, dann schnell tiefrot. Ein Zusatz von Kaliumchlorat bewirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort Orangefärbung, die bald in Tiefrot übergeht. Hiernach ist anzunehmen, daß die Nebenprodukte der Inversion von Saccharose mit Säuren eine Oxydation des Reagens und dadurch die Rotfärbung desselben bewirken. Für diese Annahme spricht auch, daß einige Tropfen des Reagens in einer Porzellanschale in dünner Schicht der Luft ausgesetzt sich nach einiger Zeit schwach rosa färben.

Das Reagens färbt sich auch, in geschlossener brauner Glasflasche im zerstreuten Tageslicht aufbewahrt, bald rosa bezw. bräunlichrosa, welche Färbung allmählich zunimmt und bei längerer Aufbewahrung in Bräunlichrot übergeht. Es empfiehlt sich daher, das Reagens möglichst vor jedesmaligem Gebrauch frisch herzustellen.

J. Fiehe[5]) benutzt die erwähnte Reaktion der bei der Herstellung des künstlichen Invertzuckers auftretenden Nebenprodukte zum Nachweise von künstlichem Invertzucker im Honig. Einige Gramm Honig werden im Mörser mit etwas Äther verrieben und der Äther in ein kleines Porzellanschälchen abfiltriert. Der völlig trockene Rückstand wird mit einigen Tropfen einer Lösung von 1 g Resorcin in 100 g rauchender Salzsäure vom spez. Gewicht 1,19 befeuchtet. Bei Gegenwart von dem künstlichen Invertzucker entstammenden Zersetzungsprodukten entsteht eine orangerote Färbung, welche rasch in Kirschrot und dann in Braunrot übergeht. Naturhonige geben nach Fiehe diese Reaktion nicht bezw. es treten nur minimale rosa- bis orangerote Färbungen ein.

Es lag nahe, die Anwendbarkeit dieses Verfahrens auch bei Weinen zu prüfen, da die quantitative Untersuchung der Weine allein in vielen Fällen einen stattgefundenen Zusatz von Zucker bezw. wässeriger Zuckerlösung, insbesondere Invertzuckerlösung nicht erkennen läßt.

---

1) E. v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten 1904, 921 u. 1242.

2) Daselbst S. 1256.

3) Vierteljahrsschr. d. Chemie d. Nahrungs- und Genußmittel 1887, **2**, 78; B. Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate 1898, **1**, 91; daselbst 1895, **2**, 52; E. v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten 1904, 888.

4) Chem.-Ztg. 1887, **11**, 77; Zeitschr. analyt. Chem. 1887, **26**, 256; v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten 1904, 568.

5) Diese Zeitschrift 1908, **16**, 75.

Nach den Angaben in der Literatur werden vielfach wässerige Lösungen der zu prüfenden Substanzen mit Resorcin-Salzsäure behandelt, sodaß das Reagens in verdünnter Form zur Anwendung gelangt. Nach dieseits angestellten Versuchen verhalten sich Lösungen von Resorcin in Salzsäure vom spez. Gewicht 1,19 und 1,124 bei der Prüfung von Zuckerlösungen und Weinen völlig gleich. Die weiteren Versuche wurden daher mit einer Auflösung von 1 g Resorcin in 100 g Salzsäure vom spez. Gewicht 1,124 angestellt.

Zunächst wurde zur Nachprüfung des Verhaltens des Reagens gegen verschiedene Zuckerarten die Reaktion mit wässerigen Lösungen verschiedener Sorten von Saccharose, ferner von aus Inulin hergestellter Fructose, außerdem von Glykose und durch Inversion von Saccharose mit verschiedenen Säuren hergestelltem Invertzucker ausgeführt und zwar in der Weise, daß nach der Ausschüttelung von je 10 ccm der wässerigen etwa 20%-igen Lösungen der Zuckerarten mit 10 ccm Äther letzterer abfiltriert und weiter in der von Fiehe angegebenen Weise verfahren wurde.

Die Ergebnisse waren folgende:

Tabelle I.

No.	Zuckerart	Herstellung der Lösungen	Reaktion mit Resorcin-Salzsäure
1	Saccharose	20 g zu 100 ccm	Negativ
2	Fructose	desgl.	desgl.
3	Glykose	desgl.	desgl.
4	Invertzucker	20 g Saccharose zu 60 ccm mit 6 ccm Salzsäure (1,124) 10 Min. bei 70° C erhitzt, zu 100 ccm aufgefüllt	orange, dann stark kirschrot
5	desgl.	20 g Saccharose zu 60 ccm mit 6 g Weinsäure im kochenden Wasserbade 1/2 Stunde erhitzt, zu 100 ccm aufgefüllt	desgl.
6	desgl.	hergestellt wie Lösung 5, jedoch unter Verwendung von 6 g Citronensäure	desgl.
7	desgl.	hergestellt wie Lösung 5, jedoch unter Verwendung von 1,5 g Citronensäure	schwach rosa, dann bald kirschrot, schwächer als bei Versuch 6
8	desgl.	20 g Saccharose zu 100 ccm mit 5 g Essigsäure[1]) 1/2 Stunde gelinde gekocht, zu 100 ccm aufgefüllt	orange, dann stark kirschrot
9	desgl.	20 g Saccharose zu 100 ccm nach dem Einstellen in eine Kältemischung mit Kohlensäure[2]) gesättigt und im Druckfläschchen 4 Stunden im kochenden Wasserbad erhitzt	schwach rosa, bald stärker rosa
10	desgl.	mit Kohlensäure hergestellt wie Lösung 9, jedoch 8 Stunden erhitzt	rosa, bald ziemlich stark kirschrot

Nach der Inversion wurde bei den Versuchen No. 4—8 mit Natronlauge neutralisiert und bei den Versuchen No. 9 und 10 die Kohlensäure durch Erwärmen im offenen Gefäße ausgetrieben.

Bei den Versuchen No. 1—3 trat bei den nach dem Zusatz des Reagens anfänglich farblos bleibenden Rückständen der Ausschüttelungen, entsprechend dem Verhalten des Reagens an sich, ganz allmählich eine schwache Rosafärbung ein, welche auf eine langsam vor sich gehende Oxydation des Reagens durch den Sauer-

[1]) v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten 1904, 1257.

[2]) Daselbst 1240.

stoff der Luft vielleicht in Verbindung mit einer Einwirkung des Lichtes zurückzuführen sein dürfte.

Eine positive Reaktion trat nicht nur bei der unter Verwendung von Salzsäure hergestellten, sondern auch bei den durch Erhitzen der Saccharoselösung mit organischen Säuren und mit Kohlensäure erhaltenen Invertzuckerlösungen ein, und zwar nach den Versuchen No. 6 und 7 um so stärker, je mehr Säure bei gleicher Dauer des Erhitzens verwendet worden war, nach den Versuchen No. 9 und 10 bei der Inversion mit Kohlensäure um so stärker, je länger erhitzt wurde. Nach den Ergebnissen der Polarisation war bei der Lösung Nr. 9 noch nicht die Hälfte, bei der Lösung No. 10 etwa $^2/_3$ der verwendeten Saccharose invertiert.

Die die Reaktion mit Resorcin-Salzsäure gebenden Nebenprodukte bilden sich hiernach entgegen den Angaben in der Literatur auch bei der Inversion von Saccharose mit organischen Säuren sowie mit Kohlensäure.

Auch wenn bei der Ausführung der Reaktion nur ein eine ganz schwache Rosafärbung gebender herber Weißwein bezw. ein eine Gelbfärbung gebender herber Rotwein mit einem Saccharosezusatz versehen und im Kölbchen im kochenden Wasserbade etwa $^3/_4$—1 Stunde erhitzt wurde, trat eine Orangefärbung mit dem Reagens ein, welche schnell in ein ziemlich starkes Kirschrot überging. Während die Weine an sich Fehling'sche Lösung nur in Spuren reduzierten, gaben sie nach dem Erhitzen mit Saccharose eine sehr starke Reduktion. Es genügt also schon der natürliche Säuregehalt des Weines, um zugesetzte Saccharose beim Erhitzen mindestens teilweise zu invertieren bezw. die Reaktion des künstlichen Invertzuckers hervorzurufen.

Die Seliwanoff'sche Rotfärbung mit Resorcin-Salzsäure tritt auch bei Caramel ein[1]). Diese Angabe wurde bei Versuchen mit käuflicher Zuckercouleur und bei über freier Flamme konzentrierten wässerigen Auszügen von Rosinen bei der oben erwähnten Art der Ausführung der Reaktion bestätigt gefunden. Bei den letzteren wurde die Reaktion um so stärker erhalten, je weiter dieselben eingekocht worden waren.

Es erscheint demnach nicht ausgeschlossen, daß bei Nahrungs- und Genußmitteln mit natürlichem Zucker- und Säuregehalt, welche bei ihrer Herstellung bezw. Gewinnung erhitzt worden sind, infolge der Einwirkung der Säure auf den Zucker oder einer teilweisen Caramelisierung desselben eine positive Reaktion auf künstlichen Invertzucker bezw. Caramel erhalten werden kann, ohne daß derartige Zusätze stattgefunden haben. Die Reaktion kann daher in solchen Fällen irreführen.

Frisch ausgepreßter und filtrierter Traubensaft, sowie frisch hergestellte wässerige Rosinenauszüge gaben die Reaktion nicht, auch nicht nach kürzerer oder längerer Dauer der Vergärung. Ebensowenig konnte nach einem Zusatz von Saccharose zu den vergorenen Flüssigkeiten und weiterer Vergärung die Reaktion mit den Rückständen der Ätherausschüttelungen erhalten werden. Durch die Vergärung bezw. das Invertin der Hefe werden demnach die die Reaktion gebenden Stoffe nicht erzeugt.

Wurden die vergorenen Flüssigkeiten mit Saccharose und gleichzeitig mit

[1]) B. Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate 1895, 2, 163; v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten 1904, 1210.

caramelisierten Rosinenauszügen versetzt und der weiteren Vergärung überlassen, so wurde die in den ersten Tagen der Vergärung infolge des Caramelgehaltes mit der salzsauren Resorcinlösung noch stark auftretende Rotfärbung des Ätherrückstandes allmählich schwächer und nach mehrwöchiger Vergärung ergab das Reagens nur noch mäßig starke, schmutzig braunrötliche Farbentöne.

Die mit Salzsäure und organischen Säuren hergestellten Invertzuckerlösungen gaben bei der Vergärung schon nach 7 Tagen nur noch schwache, schmutzig gelbrötliche Färbungen mit dem Reagens. Demnach werden die Stoffe des Caramels und des künstlichen Invertzuckers, welche die kirschrote Färbung der Resorcinlösung verursachen, durch die Vergärung anscheinend angegriffen oder zerstört bezw. unwirksam gemacht.

Bei der Prüfung von Weinen mit dem Reagens, wobei ebenfalls je 10 ccm Wein zur Anwendung kamen, wurden die gleichen Ergebnisse erhalten, wenn die Weine vor dem Ausschütteln mit Äther direkt, oder nach vorherigem Neutralisieren auf dem Wasserbad entgeistet und wieder aufgefüllt, oder wenn sie in ihrer ursprünglichen Beschaffenheit mit Äther ausgeschüttelt wurden. Daher wurden nach diesen Vorversuchen die Ausschüttelungen stets mit den Weinen direkt vorgenommen.

Bei sämtlichen untersuchten herben Weißweinen wurde eine sehr schwache Rosafärbung beobachtet, welche zwar wesentlich früher als bei dem Reagens allein auftrat, jedoch in Anbetracht ihrer Geringfügigkeit nicht auf einen stattgefundenen Zusatz von künstlichem Invertzucker gedeutet werden konnte.

Bei herben Rotweinen konnte eine Orange- oder Rosa- bezw. Rotfärbung mit dem Reagens überhaupt nicht festgestellt werden. Es trat stets eine hellcitronengelbe Färbung ein, welche nach längerem Stehen nur in ein etwas dunkleres Gelb überging. Nach Zusätzen von mit Salzsäure oder organischen Säuren hergestellten Invertzuckerlösungen zu den Weiß- oder Rotweinen wurden jedoch stark positive Reaktionen erhalten.

Da die Vergärung, wie die entsprechenden Versuche gezeigt haben, die Reaktion stark abschwächt bezw. nur schwache mißfarbige Farbtöne erhalten läßt, welche nicht sicher auf die Gegenwart der Reaktionsstoffe des künstlichen Invertzuckers gedeutet werden können, so ist auch bei vor der Vergärung stattgefundenem Zusatz von künstlichem Invertzucker zu herben Weinen eine einwandfreie positive Reaktion nicht zu erwarten.

Bei der Prüfung von Süd- bezw. Süßweinen wurden die in der nachstehenden Tabelle mitgeteilten Befunde erhalten:

Tabelle II.

No.	Bezeichnung der Weine	Reaktion mit Resorcin-Salzsäure
1	Sherry	Orange, dann stark kirschrot
2	„	orange, bald deutlich kirschrot, schwächer als bei No. 1
3	Portwein	schwach rosa, dann kirschrot
4	„	desgl.
5	„	desgl.

No.	Bezeichnung der Weine	Reaktion mit Resorcin-Salzsäure
6	Süßwein	rosa, dann stark kirschrot
7	Original-Samos . . .	desgl.
8	Samos, II. Qualität .	desgl.
9	Samos	desgl.
10	Roter Samos . . .	nach kurzer Zeit orange, dann bald schwach kirschrot
11	Samos	stark kirschrot
12	„	orange, dann stark kirschrot
13	„	desgl.
14	Tokaier	desgl.
15	„	desgl.
16	„	schwach orange, bald mäßig stark kirschrot
17	„	desgl.
18	Malaga, braun . . .	orange, dann stark kirschrot
19	„ rotgolden .	desgl.

Nach den obigen Ergebnissen fiel bei sämtlichen untersuchten Südweinen die Reaktion mehr oder weniger stark positiv aus. Da es sich einerseits um nach den Befunden der quantitativen Untersuchung völlig unverdächtige Proben handelte, besonders auch die Tokaierweine bezüglich der Untersuchungsbefunde sowie des Geruchs und Geschmacks den an diese zu stellenden Anforderungen entsprachen und kein Grund vorlag, einen Zusatz von künstlichem Invertzucker anzunehmen, andererseits auch Caramel sowie über freiem Feuer eingedickter Traubensaft bezw. Rosinenauszug die Reaktion mit Resorcin-Salzsäure geben und eingedickter Traubensaft zur Herstellung von Süßweinen vielfach Verwendung findet, so dürfte der positive Ausfall der Reaktion bei Süd- bezw. Süßweinen im allgemeinen für den Nachweis eines Zusatzes von künstlichem Invertzucker nicht zu verwerten sein.

Über den Theobromingehalt des Kakaos und eine neue quantitative Bestimmung desselben.

Von

Ad. Kreutz.

Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Straßburg i. Els.

[Eingegangen am 12. September 1908.]

Bei den Versuchen, den Fettgehalt des Kakaopulvers mittels Chloralalkoholats[1]) zu bestimmen, machte ich die Beobachtung, daß regelmäßig mit dem Fett noch ein

[1]) Diese Zeitschrift 1908, 15, 680.

anderer Körper in Lösung ging, der sich beim Auswaschen des Filterrückstandes mit Äther allmählich als feines krystallinisches, ganz schwach rötlich gefärbtes Pulver absetzte. Ich sprach damals die Vermutung aus, daß dieser Niederschlag aus Theobromin bestehe. Die vorliegende Mitteilung soll nun zeigen, daß diese Vermutung richtig war.

Da sich stets nur so geringe Mengen dieses Niederschlages abschieden, daß sie für sich nicht genug Material zur Untersuchung boten, habe ich zunächst durch Versuche an reinem Theobromin festzustellen gesucht, ob unter den obwaltenden Bedingungen überhaupt Theobromin in der ätherischen Chloralalkoholatlösung vorhanden sein kann. Es mußte also festgestellt werden, ob Theobromin durch schmelzendes Chloralalkoholat gelöst wird, ob das Fett des Kakaos dabei eine Rolle spielt, und ob durch Äther das Theobromin aus der Lösung wieder ausgefällt wird. Die Versuche ergaben, daß schmelzendes Chloralalkoholat tatsächlich Theobromin auflöst; Äther fällt es aber sofort wieder aus. Ist bei dem Schmelzen des Chloralalkoholats noch Kakaofett zugegen, so löst sich das Theobromin noch leichter auf; aus dieser Lösung fällt Äther erst in größerem Überschuß das Theobromin wieder aus. Diese Versuche bestätigten also die Vermutung, daß in dem Niederschlage Theobromin vorliege.

Zur Identifizierung habe ich dann größere Mengen dieses Niederschlages dargestellt. Die rötlich weiße Ausscheidung ist sehr schwer löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Äther, leicht löslich in heißem Wasser. Sie verbrennt ohne Rückstand und gibt selbst in kleinsten Mengen die Murexidreaktion sehr schön. Die Stickstoffbestimmung ergab:

Gefunden: . . . . . . 29,99 und 29,97 % Stickstoff
Berechnet für $C_7H_8N_4O_2$: 31,11 % Stickstoff.

Aus allen diesen Beobachtungen geht hervor, daß es sich tatsächlich um reines Theobromin handelt. Die Differenz im Stickstoffgehalt findet ihre Erklärung durch die Beimischung geringer Mengen von Farbstoff. Die rötliche Färbung ist kaum zu entfernen, da sie in allen Lösungsmitteln sich mitlöst und auch durch Tierkohle nicht vollkommen zurückgehalten wird. Ich habe versucht, festzustellen, ob die Färbung etwa durch das von Hilger[1]) beschriebene Glykosid verursacht werde. Es sprachen allerdings schon die Gewinnungsmethode und die äußeren Eigenschaften dagegen. Denn nach Claußen[2]) sind die Glykoside im allgemeinen schwer löslich in Chloralalkoholat. Ferner gibt Hilger an, daß das Glykosid des Kakaos in Wasser ganz unlöslich sei. Der Versuch bestätigte denn auch, daß kein Glykosid vorlag. Nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ließ sich weder Zucker noch Kakaorot nachweisen.

Nachdem ich mich so überzeugt hatte, daß der Niederschlag aus reinem Theobromin mit Spuren Farbstoff bestand, suchte ich festzustellen, ob sich mit Chloralalkoholat das gesamte Theobromin aus dem Kakao ausziehen läßt. Die umfangreichen Versuche wurden mit Kakao der Firma L. Schaal und Co. in Straßburg i. Els. vorgenommen.

Zunächst habe ich versucht, ob bei Anwendung von mehr als 3 g Alkoholat die Ausbeute an Theobromin sich erhöhe. Es ergab sich, daß bei Zusatz von 5—6 g

[1]) Apothekerzeitung 1892, 7, 469; Vierteljahrsschrift für öffentliche Gesundheitspflege 1893, 25, Heft 3.
[2]) Claußen, Inaugural-Dissertation, Straßburg i. Els. 1907.

Alkoholat auf 1,5—2 g Kakao nach Entfernung des Äthers, Alkoholates und Fettes zwar ein größerer Rückstand verblieb als früher (vergl. No. 4, 5, 6 und 10 der Tabelle auf S. 583). Dieser Rückstand war aber kein reines Theobromin mehr, denn er zeigte andere Eigenschaften; er war viel dunkeler gefärbt und in siedendem Wasser nicht mehr vollständig löslich. Es war also außer Theobromin noch mehr in Lösung gegangen. Infolge der Schwerlöslichkeit des Theobromins in allen organischen Lösungsmitteln war es auch aus diesem dunklen Rückstande nicht quantitativ zu gewinnen. Mit siedendem Wasser aber ging offenbar nicht nur das Theobromin in Lösung, denn diese Lösungen waren nach dem Filtrieren zwar klar, aber auffallend stark gefärbt. Eine Reindarstellung des Theobromins war also auf diesem Wege nicht möglich; es konnte also auch nicht festgestellt werden, ob mehr Theobromin in Lösung gegangen war als bei den früheren Versuchen. Ich ging daher dazu über, den fettfreien Rückstand auf etwa noch vorhandenes Theobromin zu untersuchen. Zu diesem Zwecke habe ich größere Mengen Kakao mit Chloralalkoholat entfettet und den Rückstand einmal längere Zeit mit siedendem Wasser und ein anderes Mal mit heißem Chloroform behandelt. Mit Wasser ging verhältnismäßig viel in Lösung, aber in dem Abdampfrückstand war Theobromin nicht nachzuweisen. Der Rückstand des Chloroformauszuges war äußerst gering und auch frei von Theobromin. Damit ist also bewiesen, daß alles Theobromin, soweit es überhaupt durch direkte Extraktion aus dem Kakao gewonnen werden kann, bei der Behandlung mit Chloralalkoholat und Äther in Lösung geht. Nun hat Hilger aber in seiner oben erwähnten Abhandlung die Ansicht ausgesprochen, daß sich in den Kakaobohnen ein Glykosid finde, das er auch isoliert hat und dessen einer Bestandteil Theobromin sei. Dieses Glykosid solle bei dem Prozeß des Rottens unter der Einwirkung eines in der Bohne enthaltenen Fermentes nur zum Teil gespalten werden. Danach müßte also, wenn das Glykosid bei der fabrikmäßigen Verarbeitung der Kakaobohnen nicht zerstört wird, das Theobromin in dem fertigen Handelsprodukte in zwei Formen vorhanden sein, einerseits als freie Base und andererseits in Gestalt des Hilger'schen Glykosides. Wenn diese Theorie richtig ist, so muß in den von Fett und Theobromin nach meiner Vorschrift befreiten Filterrückständen nach Zerstörung des Glykosides durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wieder Theobromin nachzuweisen sein. Es wurden also neue Mengen Schaal'schen Kakaos von Fett und Theobromin befreit, der Rückstand getrocknet und nun nach Eminger's Vorschrift[1]) mit 4 %-iger Schwefelsäure gekocht, neutralisiert, eingedampft und mit Chloroform extrahiert. Nach dem Verjagen des Chloroforms hinterblieb tatsächlich eine wägbare Menge eines weißen Rückstandes, der die Murexidreaktion gab. Eine weitere Identifizierung dieses Rückstandes als Theobromin erschien mir überflüssig, da Eminger in seiner Abhandlung ja schon den Beweis geführt hat, daß der Rückstand reines Theobromin ist.

Es ist somit erwiesen, daß sich das Theobromin im Kakaopulver tatsächlich in zwei Formen vorfindet. Ob die zweite Form das von Hilger isolierte und beschriebene Glykosid darstellt, soll noch weiter geprüft werden; Versuche dazu sind bereits eingeleitet. Für den Zweck der vorliegenden Abhandlung genügt zunächst die Tatsache, daß es in zwei Formen vorhanden ist.

Nachdem nun ein gangbarer Weg gefunden war, die beiden Bindungsformen des Theobromins zu trennen, drängte sich mir unwillkürlich die Frage nach der quanti-

---

[1]) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1896, 3, 275.

tativen Bestimmung dieser beiden Formen des Theobromins auf. Wenn auch für die Praxis vielleicht nur der Gesamtgehalt des Kakaos an Theobromin in Betracht kommt, so habe ich doch zunächst die beiden Formen getrennt quantitativ zu bestimmen versucht, um das gegenseitige Verhältnis der beiden Formen zueinander kennen zu lernen. Es wird das natürlich in jeder Kakaosorte ein anderes sein, da es in erster Linie von der Dauer und Intensität der Fermentwirkung bei dem Rotten abhängen wird. Die Kenntnis dieses Verhältnisses hat also nur ein theoretisches Interesse. Die Zahlen der Tabelle auf S. 583 zeigen denn auch, dass ein konstantes Verhältnis der beiden Formen zueinander nicht besteht.

Die Bestimmung desjenigen Teiles des Theobromins, der als freie Base im Kakao vorhanden ist, gestaltet sich verhältnismäßig einfach, da er ja, wie die beschriebenen Versuche ergaben, durch Chloralalkoholat vollständig in Lösung gebracht werden kann. Schwieriger war die Bestimmung des anderen Teiles, der in glykosidartiger Bindung vorliegt.

In der Literatur finden sich zwar eine ganze Reihe von Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Theobromins [1]), sie weisen aber alle mehr oder weniger erhebliche Mängel auf. In den „Vereinbarungen" wird die Methode von Eminger als die brauchbarste empfohlen; aber auch diese hat verschiedene technische Mängel. Eine erhebliche Fehlerquelle liegt zudem in der Neutralisation der siedend heißen schwefelsauren Lösung mit Ätzbaryt, da Theobromin gegen Alkalien in der Hitze sehr empfindlich ist. Ich habe durch einige kleine Änderungen die Fehlerquelle der Eminger'schen Methode zu beseitigen versucht. Nach mancherlei Vorversuchen gestaltete sich die Theobromin-Bestimmung folgendermaßen:

1,5—2 g Kakao werden in einen etwa 250 ccm fassenden Erlenmeyer-Kolben eingewogen, mit 3 g festem Choralalkoholat vermischt und auf das siedende Wasserbad gebracht. Nachdem das Alkoholat geschmolzen ist, wird der Kakao möglichst gleichmäßig darin verteilt und dann die heiße Schmelze mit kleinen Portionen Äther ausgezogen. Zum Filtrieren benutzt man zweckmäßig gehärtete Filter von Schleicher und Schüll. Mit etwa 40—50 ccm Äther läßt sich das gesamte Fett und das im Alkoholat lösliche Theobromin quantitativ ausziehen. Das ätherische Filtrat wird in einem gewogenen Fraktionskolben gesammelt. Äther und Alkoholat werden auf dem Wasserbade abdestilliert, das letztere unter vermindertem Druck. Bei dieser Destillation benutzt man zweckmäßig ein hochwandiges Becherglas als Wasserbad und taucht den Kolben bis zum Destillationsrohr ein. An der Kapillare sammelt sich stets etwas

[1]) Vergl. die Arbeiten von
Weigmann und Mulder in König's Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, 4. Aufl., 1, 1021 Anmerkung.
Wolfram, Zeitschr. analyt. Chem. 1879, 18, 346.
Legler, Jahresbericht der Kgl. Centralstelle für Gesundheitspflege, Dresden 1882, X—XI.
Trojanowski, Beiträge zur pharmakologischen und chemischen Kenntnis des Kakaos. Inaugural-Dissertation Dorpat 1875.
Zipperer, Untersuchung über Kakao und dessen Präparate. Hamburg-Leipzig 1887.
Süß, Zeitschr. analyt. Chem. 1893, 32, 57.
Diesing, Inaugural-Dissertation Erlangen 1890.
Kunze, Zeitschr. analyt. Chem. 1894, 33, 1.
Beckurts, Archiv der Pharmacie 1893, 231, 687.
Eminger, Forschungsberichte über Lebensmittel 1896, 3, 275.

Fett und Theobromin, das durch Abspülen mit kleinen Mengen Äther in den Kolben zurückgebracht werden muß. Der Rückstand im Kolben stellt eine schwach rötlich gefärbte, trübe, schwerflüssige Masse dar. Der Kolben mit Inhalt wird im Trockenschrank bei 100—105° getrocknet. Nach dem Erkalten und Wägen wird das Fett mit kaltem Tetrachlorkohlenstoff in Lösung gebracht und von dem ungelöst bleibenden Theobromin abfiltriert. Das vom Lösungsmittel befreite Fett wird dann wieder gewogen. Die Differenz der beiden Wägungen ergibt die Menge des durch Chloralalkoholat aus dem Kakao gelösten Theobromins.

Der Kakaorückstand im Filter wird inzwischen getrocknet und restlos in den ursprünglichen Extraktionskolben zurückgebracht. Dazu gibt man etwa 50 ccm 4%-ige Schwefelsäure und erhitzt etwa 3/4 Stunden am Rückflußkühler. Die heiße Flüssigkeit wird in ein großes Becherglas gespült, heiß mit in Wasser aufgeschlämmtem Bariumcarbonat neutralisiert und in einem Hoffmeister'schen Schälchen zur Trockne eingedampft. Das Schälchen samt Inhalt wird in einem großen Mörser pulverisiert, mit geglühtem und gewaschenem Sande gemischt und im Soxhlet'schen Extraktionsapparat 5 Stunden mit Chloroform ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms hinterbleibt eine rein weiße Masse, die den Teil des Theobromins darstellt, der ursprünglich in glykosidartiger Bindung vorhanden war.

Nach dieser Methode habe ich eine Anzahl Kakaosorten untersucht. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt:

No.	Bezeichnung des Kakaos	Fett	Theobromin frei	Theobromin als Glykosid	Theobromin Gesamtmenge
1	Cacao soluble der Firma L. Schaal & Co. in Straßburg i. E.	33,97	1,83	—	—
2		33,50	1,51	—	—
3		33,70	1,75	—	—
4		33,93	2,46	—	—
5		33,65	2,59	—	—
6		33,77	2,27	—	—
7		33,94	1,12	2,70	3,82
8		33,94	1,60	2,13	3,73
9	Reichardt's Monarch-Kakao	15,71	1,67	—	—
10		15,75	2,28	—	—
11		16,04	1,64	2,21	3,85
12	Reichardt's Economia-Kakao	14,08	1,87	—	—
13		13,81	1,56	—	—
14		14,07	1,90	—	—
15		14,27	1,55	—	—
16		14,09	1,03	2,52	3,55
17	van Houten's Kakao	30,85	0,76	1,23	1,99
18		30,65	0,73	1,50	2,23
19	Stollwerk's Adler-Kakao	29,43	2,06	1,12	3,18
20		29,61	1,31	2,17	3,48
21	Suchard's Kakao	29,09	1,45	1,18	2,63
22		29,56	1,19	1,78	2,92

Zu der vorstehenden Tabelle ist noch folgendes zu bemerken: Bei den Kakaos der Firmen Schaal und Reichardt (Monarch) finden sich Zahlen für freies Theobromin, die weit über dem Durchschnitt stehen. Es sind das Zahlen, die erhalten wurden, als ich durch erhöhte Zugabe von Alkoholat versuchte, eine höhere Ausbeute an Theobromin zu erzielen als früher (vergl. S. 580). Bei diesen Zahlen handelt es sich aber, wie schon oben ausgeführt wurde, nicht um reines Theobromin; sie sind nur der Vollständigkeit halber mit aufgenommen.

Ferner fällt auf, daß bei dem Stollwerk'schen und dem Suchard'schen Kakao die Zahlen der Einzelbestimmungen für beide Formen des Theobromins nicht miteinander übereinstimmen. Der Grund hierfür ist, daß ich bei diesen Bestimmungen keinen Wert mehr darauf gelegt habe, die beiden Formen quantitativ zu trennen. Es lag mir hier mehr daran, zu sehen, ob die Endergebnisse noch übereinstimmen, wenn auch nicht alles freie Theobromin quantitativ mit dem Alkoholat herausgelöst war, bevor die Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure vorgenommen wurde. Das ist aber der Fall, und es ist daher für die Praxis eine Trennung nicht nötig. Man wird zweifellos ebenso gute Ergebnisse erhalten, wenn man zunächst nur das Fett bestimmt, wie ich es früher vorgeschlagen habe, und dann in dem Rückstande das gesamte Theobromin in einer Operation, indem man ihn direkt der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure unterwirft und weiter verarbeitet, wie ich es oben beschrieben habe.

Wie die Verhältnisse bei der rohen Bohne liegen, soll noch Gegenstand einer weiteren Untersuchung sein. Ebenso sind Arbeiten zur Gewinnung und Untersuchung des Glykosides bereits in Angriff genommen.

Die Fettbestimmung in Schokolade mittels Chloralalkoholats.

Von

Ad. Kreutz.

Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Straßburg i. Els.

[Eingegangen am 12. September 1908.]

Vor einiger Zeit habe ich in dieser Zeitschrift [1]) über eine Methode der Fettbestimmung im Kakao mittels Chloralalkoholats berichtet und damals schon angedeutet, daß Versuche zur Übertragung der Methode auf Schokolade bereits in Angriff genommen seien. Im folgenden sollen die Ergebnisse dieser Versuche mitgeteilt werden.

Es war nicht von vornherein anzunehmen, daß das Verfahren ohne weiteres auf Schokoladen übertragbar sei, da Schokolade ja außer Kakao noch eine Reihe anderer Substanzen enthält. Wie diese Zusätze — Zucker, Milch, Gewürze etc. — sich gegen ätherische Lösungen des Chloralalkoholates verhalten, war aber noch nicht untersucht. Fetthaltige Zusätze — wie bei den Milchschokoladen — können kein

1) Diese Zeitschrift 1908, 15, 680.

Hindernis für die Anwendbarkeit des neuen Verfahrens bilden, da alle Fette mit Chloralalkoholat leicht in Lösung zu bringen sind. Anorganische Körper — wie die Mineralbestandteile der Milch, Gewürze etc. — sind aber vollkommen unlöslich in ätherischen Lösungen des Alkoholates, wie schon Mauch[1]) nachgewiesen hat. Sie bilden also ebenfalls kein Hindernis für das Verfahren. Unbekannt ist aber, wie sich die verschiedenen Zuckerarten, die Extraktivstoffe der Gewürze etc. verhalten. Alle in Betracht kommenden Substanzen auf ihre etwaige Löslichkeit in Chloralalkoholat zu prüfen, würde aber zu weit gehen und den Rahmen dieser Arbeit weit überschreiten. Ich habe es daher vorgezogen, die Methode zunächst unverändert in Anwendung zu bringen, wie ich sie früher beschrieben habe, und zu untersuchen, ob außer Fett noch andere Stoffe in Lösung gehen. Als Versuchsobjekt diente eine Milchschokolade Sarotti. Das ätherische Filtrat, das außer dem Alkoholate nur das Fett enthalten sollte, war absolut klar und leicht gelb gefärbt. Als dann aber der Äther und das Alkoholat abdestilliert worden waren, hinterblieb im Kolben außer dem Fett noch eine feste harte, bräunliche Masse, die in den gebräuchlichen Fettlösungsmitteln — Äther, Petroläther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff — unlöslich war. Das aus diesem Rückstande extrahierte und vom Lösungsmittel befreite Fett war hell und schmolz klar.

Bei dieser Milchschokolade waren die braunen festen Rückstände an feuchter Luft zerfließlich. Sie bildeten nach kurzem Stehen im Kolben Tropfen; die auf dem Filter befindlichen Anteile waren von dem Papier aufgesogen. Bei anderen Schokoladen, z. B. der von Felsche, zeigte sich diese Zerfließlichkeit nicht in so ausgesprochenem Maße. Löslich in Wasser waren diese Rückstände aber immer. Von einer näheren Untersuchung habe ich vorläufig abgesehen; es scheinen aber Kohlenhydrate vorzuliegen, da die wässerigen Lösungen in allen Fällen Fehling'sche Lösung sofort reduzierten.

Wenn auch die Mengen dieses festen Rückstandes gering waren, so ließ sich seine Bildung in dem fetthaltigen Filtrate doch auf keine Weise verhindern. Die Fettbestimmung in Schokoladen nach der Chloralalkoholat-Methode gestaltet sich daher nach den Erfahrungen längerer Versuchsreihen folgendermaßen:

2—3 g Schokolade werden, in grobe Stücke gebrochen, in einem Erlenmeyer-Kolben abgewogen. Dazu gibt man 3 g festes Chloralalkoholat und bringt den Kolben auf ein siedendes Wasserbad. Das Alkoholat schmilzt bald und nun läßt sich die weich gewordene Schokolade leicht mit dem Alkoholate zu einem dünnen Brei anrühren. Nach etwa 15 Minuten nimmt man den Kolben vom Wasserbade und zieht die Schmelze mit Äther aus, wie ich es früher für die Untersuchung von Kakao beschrieben habe. Es empfiehlt sich, recht dichte Filter anzuwenden, da sonst leicht ein trübes Filtrat erhalten wird, aus dem sich dann rasch ein hellbrauner Niederschlag absetzt, der beim Abdestillieren des Äthers zu fortgesetztem heftigen Stoßen Veranlassung gibt. Man filtriert in einen Fraktionskolben; aus dem Filtrat destilliert man zunächst den Äther ab. Das Alkoholat entfernt man am raschesten durch Destillation unter vermindertem Druck. Die Vorlage darf dabei nicht gekühlt werden, da sonst durch Krystallisation leicht eine Verstopfung des Destillationsrohres eintritt. Die Destillation geht bei einer Wasserbadtemperatur von 75^0 rasch von statten und ist in längstens einer halben Stunde beendet.

---

[1]) Mauch, Inaug.-Dissertation, Straßburg i. Els. 1898.

Der im Kolben verbleibende Rückstand besteht alsdann aus dem Fett und den vorher genannten braunen Anteilen. Mit Tetrachlorkohlenstoff wird nun in der Kälte das Fett gelöst und durch Filtration von dem unlöslichen Teil getrennt. Nach dem Verjagen des Tetrachlorkohlenstoffes bleibt das Fett vollkommen klar geschmolzen zurück. Die letzten Reste des Lösungsmittels müssen im Trockenschranke bei 100 bis 105° entfernt werden. Die nachstehende Tabelle enthält die Ergebnisse der Untersuchung von 3 Schokoladen:

Bezeichnung der Schokolade	Fettgehalt	
	nach der Chloralmethode	mit Äther extrahiert
	%	%
Milch-Schokolade Sarotti	28,85; 28,93	29,00
Feine Vanille-Schokolade von W. Felsche in Leipzig-Gohlis	18,61; 18,38	18,80
Chokolat Suchard zum Rohessen	29,16; 29,22	29,17

Die Zahlen zeigen, daß die Ergebnisse unter sich und auch mit den nach dem Ätherextraktionsverfahren erhaltenen gut übereinstimmen. Die Chloral-Methode läßt sich also auch bei der Fettbestimmung in der Schokolade mit Vorteil verwenden, da sie erheblich einfacher ist, als die bis jetzt gebräuchliche Art der Fettbestimmung.

Es ist noch ein Bedenken zu besprechen, das gegen die oben beschriebene Methode vorgebracht werden könnte. Bei verhältnismäßig hoher Temperatur wird längere Zeit ein Luftstrom durch das Fett geführt. Es ist die Frage zu beantworten, ob dadurch eine Veränderung in der chemischen Zusammensetzung des Fettes, etwa eine Oxydation der ungesättigten Fettsäuren, eintritt, was eine erhebliche Erniedrigung der Jodzahl herbeiführen würde. Zur Beantwortung dieser Frage habe ich daher aus Kakao der Firma L. Schaal & Co. in Straßburg i. E., einmal Fett durch die bisher übliche Ätherextraktion nach den Vorschriften der „Vereinbarungen" gewonnen und ein anderesmal nach meiner Methode. In beiden Fetten wurden dann gleichzeitig die Jodzahlen nach der v. Hübl'schen Methode nebeneinander bestimmt. Dabei ergab das mit Äther extrahierte Fett die Jodzahl 32,6 und das andere die Jodzahl 32,2. Diese übereinstimmenden Zahlen beweisen, daß eine tiefgreifende Veränderung des Fettes durch das Hindurchleiten des Luftstromes nicht eingetreten war.

Zum refraktometrischen Nachweis eines Wasserzusatzes zur Milch.

Von

Edwin Ackermann, Kantonschemiker in Genf.

[Eingegangen am 23. September 1908.]

In seinem interessanten Vortrage auf der 7. Jahresversammlung der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker in Nauheim[1]) hat C. Mai die Frage des

[1]) Diese Zeitschrift 1908, **16**, 17.

refraktometrischen Nachweises eines Wasserzusatzes zur Milch eingehend besprochen und hervorgehoben, daß nach meinem Verfahren ein Wasserzusatz von 5 oder 4% in vielen Fällen sicher nachgewiesen werden könne. Das Verfahren, welches E. Baier und P. Neumann[1]) veröffentlicht haben, wird folgendermassen erwähnt: „E. Baier und Neumann benutzten zur Herstellung des Serums das von Riegler empfohlene Asaprol und haben mit dem refraktometrischen Nachweis der Wässerung der Milch gleichfalls die besten Erfahrungen gemacht. Das Verfahren hat vor dem Ackermann'schen den Vorzug der noch rascheren Herstellung des Serums, während andererseits die größere Verdünnung der Milch durch das Reagens als Nachteil anzusehen ist".

Es ist nun der Zweck dieser Mitteilung, die nach dem Verfahren von Baier und Neumann erhaltenen Zahlen mit den meinigen zu vergleichen. um die Empfindlichkeit der beiden Methoden beurteilen zu können.

Bei einer Gegenüberstellung der beiden Verfahren erkennt man auf den ersten Blick, daß es namentlich zwei Umstände sind, welche ungünstig auf die Empfindlichkeit des Asaprol-Verfahrens einwirken. Es sind dies erstens die geringere Genauigkeit des Milchrefraktometers im Vergleich zum Eintauchrefraktometer und zweitens die Verdünnung des erhaltenen Serums durch den Zusatz des gleichen Volumens des Fällungsmittels zu der zu untersuchenden Milch.

Der Vergleich der beiden Refraktometer-Skalen gibt uns folgende Zahlen:

Skalenteile des Milchrefraktometers		Brechungsindex		Skalenteile des Eintauchrefraktometers
8,0	=	1,3416	=	37,0
7,0	=	1,3406	=	34,3
Differenz 1,0	=	0,0010	=	2,7

Ein Skalenteil des Milchrefraktometers entspricht also 2,7 Skalenteilen des Eintauchrefraktometers; letzteres erlaubt somit eine fast dreimal so große Genauigkeit bei der Ablesung der Refraktometerwerte.

Folgende Tabelle[2]) zeigt den Einfluß des Wasserzusatzes auf die Refraktionszahl nach den beiden Verfahren und zwar beim Asaprolverfahren in Graden des Milchrefraktometers und beim Chlorcalciumverfahren in Graden des Eintauchrefraktometers.

Art der Milch	I Skalenteile des Milch-Refraktometers (Serum nach Baier und Neumann)	II Skalenteile des Eintauch-Refraktometers (Serum nach Ackermann)	Differenz in Skalenteilen zwischen der reinen und der gewässerten Milch für I	II
Reine Milch	8,4	39,0	—	—
Milch + 5% Wasser	8,2	37,7	0,2	1,3
" + 10 " "	8,0	36,7	0,4	2,3
" + 20 " "	7,6	34,8	0,8	4,2
" + 25 " "	7,3	34,0	1,1	5,0
" + 30 " "	7,0	33,3	1,4	5,7
" + 35 " "	6,8	32,6	1,6	6,4
" + 40 " "	6,6	32,0	1,8	7,0
" + 50 " "	6,2	30,9	2,2	8,1

[1]) Diese Zeitschrift 1907, 13, 369.

[2]) Die Tabelle ist berechnet nach den Angaben von Baier und Neumann.

Wenn wir nun feststellen, welche Befunde man erhält, wenn man das mit Asaprol hergestellte Serum mit dem Eintauch-Refraktometer untersucht, um so die durch Anwendung des Milch-Refraktometers sich ergebende Verminderung der Empfindlichkeit des Asaprol-Verfahrens zu vermeiden, so können wir erfahren, welches die Unterschiede sind in den Ergebnissen, welche lediglich von der verschiedenen Art der Serumbereitung herrühren.

Wenn wir die Skalenteile des Milchrefraktometers umrechnen in die Brechungsindices $[n]_D$ und die diesen entsprechenden Skalenteile des Eintauchrefraktometers einsetzen, so erhalten wir folgende Tabelle:

Art der Milch	Skalenteile des Milch-Refraktometers mit Serum nach der Asaprol-Methode	Brechungsindex $[n]_D$	Skalenteile des Eintauchrefraktometers: mit Serum nach dem Asaprol-Verfahren von Baier und Neumann	Skalenteile des Eintauchrefraktometers: mit Serum nach d. Chlorcalcium-Verfahren von Ackermann	Differenzen der Skalenteile des Eintauch-Refraktom.: nach Baier und Neumann	Differenzen der Skalenteile des Eintauch-Refraktom.: nach Ackermann	Verminderung der Empfindlichkeit des Asaprol-Serums gegenüber dem Serum nach Ackermann: in Skalenteilen	Verminderung der Empfindlichkeit des Asaprol-Serums gegenüber dem Serum nach Ackermann: in Prozenten
Reine Milch . .	8,4	1,3420	38,0	39,0	—	—	—	—
Milch + 5 % Wasser	8,2	1,3418	37,5	37,7	0,5	1,3	0,8	62
„ +10 „ „	8,0	1,3416	37,0	36,7	1,0	2,3	1,3	57
„ +20 „ „	7,6	1,3412	35,9	34,8	2,1	4,2	2,1	50
„ +25 „ „	7,3	1,3409	35,1	34,0	2,9	5,0	2,1	42
„ +30 „ „	7,0	1,3406	34,3	33,3	3,7	5,7	2,0	35
„ +35 „ „	6,8	1,3404	33,8	32,6	4,2	6,4	2,2	34
„ +40 „ „	6,6	1,3401	33,0	32,0	5,0	7,0	2,0	29
„ +50 „ „	6,2	1,3397	32,0	30,9	6,0	8,1	2,1	26

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß bei Anwendung von Asaprol nach der Vorschrift von Baier und Neumann infolge der Verdünnung des Serums die Empfindlichkeit der refraktometrischen Milchuntersuchung sehr stark vermindert wird. Diese Verminderung der Empfindlichkeit schwankt bei Wasserzusätzen von 5—50 % zwischen 62—26 %, und sie ist um so bedenklicher, als gerade bei geringen Wasserzusätzen von 5—10 % eine Verminderung von 62—57 % eintritt und daß sie bei Wässerungen von 20 % noch 50 % ausmacht.

Da nun der Hauptwert der refraktometrischen Milchuntersuchung nach meinem Verfahren darin liegt, dort entscheidende Werte zu liefern, wo die bisher angewendeten Verfahren unsicher werden, nämlich bei 4—10 % Wasserzusatz, so können wir die Darstellungsweise des Milchserums nach Baier und Neumann nicht als empfehlenswert betrachten; denn man muß zugeben, daß der Vorteil der rascheren Bereitung des Serums auf Kosten der Empfindlichkeit des Verfahrens zu teuer bezahlt wird. Nach unserer Ansicht kann dieses Verfahren aber wohl als eine rasche Vorprüfung gute Dienste leisten.

Die Refraktion des Serums wird durch Wasserzusatz zu Milch am meisten erniedrigt, wenn man nur Fett und Casein ausfällt und das albuminhaltige Serum refraktometrisch untersucht, wie Matthes und Müller angegeben haben. Allein wir waren gezwungen, sämtliche Albuminate auszufällen, um ein Serum zu erhalten, das

man nicht zu filtrieren braucht, „ein nicht hoch genug zu schätzender Vorzug", wie C. Mai sagt.

Bei der Ausarbeitung unseres Verfahrens zur Herstellung des Serums waren für uns ferner folgende Gesichtspunkte ausschlaggebend:

1. Die angewendete Menge Chlorcalcium muß genügend sein, um in allen Fällen sämtliche Eiweißkörper aus der Milch auszufällen.

2. Sie muß die Refraktion des Milchserums möglichst wenig verändern und die Menge muß für alle Proben leicht und genau abgemessen werden können.

3. Es muß verhindert werden, daß durch den Zusatz des Fällungsmittels eine merkliche Verdünnung der Milch bewirkt wird.

Bei Anwendung unseres Verfahrens werden auch bei abnorm eiweißreichen Milchproben sämtliche Eiweißkörper ausgefällt, ein genaues Abmessen von 0,25 ccm Lösung ist leicht und ein solcher Zusatz bedingt eine nur unmerkliche Verdünnung.

Wir sind überzeugt, daß C. Mai mit uns übereinstimmt, wenn wir sagen, daß sich seine Angaben über die Leistungsfähigkeit der refraktrometrischen Untersuchung der Milch nur auf eine Methode beziehen, bei welcher die Bereitungsart des Serums den oben angegebenen Anforderungen entspricht.

Zum Schlusse wollen wir noch die nachfolgende Veröffentlichung den von C. Mai angeführten Autoren beifügen. H. Kreis[1]) schreibt:

„Durch die Anschaffung eines Eintauchrefraktometers wurden wir in den Stand gesetzt, die von Kantonschemiker Dr. Ackermann in Genf angegebene Methode zur Bestimmung des Milchserums nachzuprüfen, und die dabei gemachten Erfahrungen sind so befriedigend, daß wir das Verfahren rückhaltlos empfehlen können."

Da nun ein einheitliches Verfahren der Serumbereitung angenommen worden ist, so wäre es von Interesse, wenn von einer Sammelstelle die Ergebnisse der einzelnen Laboratorien zusammengestellt würden, um zu erfahren, welches die Mittelzahlen der verschiedenen Landesteile sind.

---

[1]) Jahresbericht des Kantonalen Chemischen Laboratoriums Basel-Stadt für 1907, S. 34.

Über den Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd, Formaldehyd und Persulfaten.

Von

S. Rothenfußer.

Vorläufige Mitteilung aus der amtlichen Milchuntersuchungsstelle der Stadt München. (Chemische Abteilung als Nebenstelle II der Kgl. Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel.)

[Eingegangen am 31. Oktober 1908.]

Auf der diesjährigen Hauptversammlung der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker am 29. und 30. Mai habe ich über ein Verfahren zum Nach-

weis nicht erhitzt gewesener oder roher Milch vorgetragen[1]), welches nach meiner Erfahrung die Feststellung geringster Mengen von roher Milch in gekochter gestattet. Es wurden damals verschiedene, dem gleichen Zweck dienende Reagenzien angegeben, deren eines, das Benzidin, inzwischen auch von anderer Seite, von W. Percy Wilkinson und Ernest R. C. Peters[2]) empfohlen wurde, wenn auch in einer Anwendung, die ich in meiner Ausführung als die weniger empfehlenswerte, weil weniger empfindliche Methode bezeichnet habe.

Das Prinzip der Reaktion gestattet eine Umkehrung und praktische Anwendung zum Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd. Der Nachweis in Milch kann ohne weiteres geführt werden durch Zugabe von etwa 10 Tropfen 2%-iger alkoholischer Benzidinlösung (oder auch eines der anderen damals angeführten Reagenzien) zu etwa 10 ccm Milch oder Serum unter Beifügung von einigen Tropfen verdünnter Essigsäure. Ich mache schon an dieser Stelle darauf aufmerksam, daß der positive Ausfall einer Wasserstoffsuperoxydreaktion in Milch wohl beweisend ist für seine Anwesenheit, daß aber der negative Ausfall nicht beweisend ist für das Nichtvorhandensein bezw. die Nichtanwendung von Wasserstoffsuperoxyd zum Zwecke der Keimtötung. Es werden innerhalb von etwa 10 Stunden, also in einem Zeitraum, mit dem praktisch häufig zu rechnen ist, schon ziemlich große Mengen verbraucht. Bei einem zwischen Gewinnung und Verwendung liegenden Zeitraum von etwa 17 Stunden verschwinden schon so große Mengen, daß dadurch schon eine etwa 2%-ige Wässerung bedingt werden kann.

Zum Zwecke eines Nachweises von Wasserstoffsuperoxyd in anderen Flüssigkeiten, z. B. in wässeriger Lösung, verfährt man zweckmäßig in folgender Weise

Man versetzt frische Milch mit 6 Volumprozent Bleiessig, schüttelt gut und bringt den dünnflüssigen Brei aufs Filter. Das sofort klare Filtrat wird mit 30%-iger Essigsäure versetzt (auf 180 ccm Serum 20 ccm 30%-iger Essigsäure). Dieses Reagens läßt sich vorrätig halten.

Will man nun in wässeriger Lösung Wasserstoffsuperoxyd nachweisen, dann versetzt man etwa 10 ccm der wasserstoffsuperoxydhaltigen Lösung mit etwa 10 Tropfen des oben erwähnten konservierten Serums und etwa 10—20 Tropfen 2%-iger alkoholischer Benzidinlösung, schüttelt kräftig und es tritt sofort oder bei sehr großer Verdünnung nach wenigen Sekunden bis 1 Minute eine schön blaue Färbung ein. Unter Anwendung von Kontrollproben kann man noch einen Gehalt von 1 : 6 Millionen Wasserstoffsuperoxyd deutlich nachweisen.

Es tritt eine ähnliche Färbung, wenn auch bei weitem nicht mit dieser Empfindlichkeit, mit Persulfaten ein; es kann aber leicht eine Unterscheidung dadurch erfolgen, daß Persulfate ohne Anwesenheit von Proteinkörpern eine Reaktion ähnlichen Charakters geben, während Wasserstoffsuperoxyd nur in Anwesenheit von Proteinen bestimmter Eigenschaften die Reaktion eintreten läßt. Weitere Ausführungen folgen in einem späteren Bericht.

Des weiteren sollen kurz einige neue Möglichkeiten, Formaldehyd nachzuweisen erwähnt werden. Der vorläufigen Mitteilung wird eine umfassende Ausführung über den Gegenstand wie auch über das Verhalten von Acrolein, Furfurol, Acetaldehyd, Glycerin u. s. w. folgen.

---

[1]) Diese Zeitschrift 1908, **16**, 63—74.

[2]) Diese Zeitschrift 1908, **16**, 172—174.

1. Formaldehyd erzeugt selbst bei sehr großen Verdünnungen in einer in nachstehend beschriebener Art gewonnenen alkalischen Silberlösung schon in der Kälte dunkele Färbung bezw. Niederschlag (je nach der Verdünnung).

Zum Zwecke des Nachweises in Destillaten versetzt man die Formaldehydlösung mit dem gleichen Volumen nachstehenden Reagens.

10 ccm Kalilauge (15%-ige), werden mit 10—15 Tropfen ammoniakalischer Silberlösung (2%-ige Silbernitratlösung mit soviel 10%-igem Ammoniak, daß der entstehende Niederschlag eben wieder gelöst wird) versetzt und zwar in der Weise, daß man nur 1 Tropfen Silberlösung der Lauge zufügt und dann sofort stark schüttelt, bis Lösung erfolgt ist. Sollte nach dem Zufügen der 10 Tropfen eine bräunliche Trübung entstanden sein, dann gibt man etwas Ammoniak zu, aber nur soviel, daß eben Lösung erfolgt. Ich erwähne noch, daß Ameisensäure in der Kälte keine Reduktion hervorruft, wohl aber beim Erwärmen, wodurch die Möglichkeit eines Nachweises von Formaldehyd neben Ameisensäure gegeben ist.

2. Formaldehyd läßt sich nachweisen durch Lösen von sehr wenig Molybdänsalz (z. B. molybdänsaurem Ammonium), Uran-, Kobalt-, Nickel-, Gold-, Platin-, Silber-, Quecksilber-, Kupfersalzen etc. in Schwefelsäure (100 Teile Schwefelsäure [1,84], 20 Teile Wasser), Zusatz eines etwa gleichen Volumens des Destillates und etwas ammoniakalischer Caseinlösung (Eiweißlösung), welche haltbar ist.

Nach gutem Umschütteln wird, wenn nötig, im Wasserbade erwärmt. Der Eintritt der Reaktion kennzeichnet sich durch das Auftreten einer je nach dem Gehalt an Formaldehyd dunkelvioletten bis hellvioletten, aber rasch auftretenden Färbung der vollständig klaren Lösung. Es tritt die Reaktion noch bei solchen Verdünnungen ein, die praktisch nicht mehr in Betracht kommen.

In Milch läßt sich der Nachweis auch direkt führen, durch Mischen eines Raumteiles Milch mit 2 Raumteilen einer Lösung von sehr wenig (etwa 1 Tropfen 2%-iger Lösung der erwähnten Salze auf 10 ccm Säure) conc. Salzsäure und Erwärmen. Es tritt Violettfärbung ein.

Reaktion von Persulfaten.

Eine Lösung von Persulfaten (stark verdünnte Lösung), gibt mit Benzidin eine prachtvoll blaue Färbung und Niederschlag. Sehr verdünnte Lösungen geben blaue Färbung ohne Niederschlag, konzentrierte Lösungen Braungelbfärbung und Niederschlag, der sich wieder mit dunkelgelber Farbe löst. Es läßt sich noch ein Gehalt von 1 : 800000 bis 1 : 1000000 deutlich erkennen. Die Empfindlichkeit kann in ganz verdünnt phosphorsaurer Lösung noch erhöht werden; die Färbung schlägt dann ins Gelbe um. Die Reaktion ist auch geeignet, in photographischen Bädern und Waschwässern die Anwesenheit von Persulfaten festzustellen, was bei deren Verwendung als Anthion und als Abschwächer, wie auch als technische Oxydationsmittel von Wichtigkeit ist.

Referate.

Allgemeine analytische Methoden und Apparate.

O. Carrasco und **G. Plancher**: Über die neue Methode Carrasco-Plancher zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in organischen Substanzen durch Glühen mit Elektrizität. (Gaz. chim. ital. 1906, **36**, II, 492—504.) — Das von den Verff. angegebene Verfahren (**Z. 1907**, **14**, 525) hat sich auch bei der Analyse der verschiedensten organischen Verbindungen bewährt, wie Verff. durch Beleganalysen dartun. Eine Verbrennung dauert höchstens 30 Minuten; einzelne Körper wie Saccharose, Weinsäure und Pikrinsäure ließen sich bereits in 10 Minuten verbrennen; größere Aufmerksamkeit erforderten nur die flüchtigen Substanzen. Einzelne stickstoffhaltige Verbindungen, wie z. B. Anilin, Acetanilid und Dimethylindol, Aminoanilid und Aminophenylhydrazid der Maleinsäure ließen sich auch ohne das angegebene Bleidioxydrohr analysieren. *W. Roth.*

O. Carrasco und **E. Belloni**: Über die Verwendung eines neuen Katalysators bei der Elementaranalyse organischer Substanzen nach der Methode von Carrasco-Plancher. (Journ. Pharm. Chim. 1908, [6] **27**, 469—473.) — Die Verwendung von Kupferoxyd und Bleichromat bei der Elementaranalyse ist mit gewissen Nachteilen verbunden, die bei Anwendung eines Sandes aus platiniertem Biskuit-Porzellan vermieden werden. Die Herstellung dieses platinierten Biskuitporzellansandes geschieht auf folgende Weise: Schmelztiegel von französischem Porzellan werden im Bronzemörser zerkleinert und durch 2 Siebe, von denen das erste 80, das zweite 400 Maschen pro qcm enthält, gesiebt. Der auf letzterem Sieb zurückbleibende Sand wird mit Wasser gewaschen, mit Königswasser gekocht, wiederum gewaschen und in einer Platinschale geglüht. 50 g dieses Sandes werden in einer Porzellanschale mit 20 ccm salzsäurehaltiger Platinchloridlösung, die 1 g Platinchlorid enthält auf dem Wasserbade unter Umrühren zur Trockne eingedampft, eine conc. Lösung von Ammoniumchlorid zugefügt, 4 Stunden stehen gelassen, der Überschuß der Lösung abgegossen, auf dem Wasserbade eingedampft und in einer Platinschale stark geglüht. Diese Behandlung ist mit derselben Menge Platinchlorid zu wiederholen. Der so erhaltene platinierte Biskuitporzellansand besitzt eine stahlgraue Farbe; er ist von großer Durchlässigkeit, backt nicht zusammen, setzt sich selbst bei starker Erhitzung im Verbrennungsrohr nicht fest, greift das Glas nicht an und erleichtert außerordentlich die Verbrennung. Er besitzt eine besonders große katalytische Wirkung, die die aller andern ähnlichen Stoffe übertrifft. Die von den Verff. angestellten Versuche beweisen die allgemeine Verwendbarkeit des platinierten Biskuitporzellansandes bei der Verbrennung organischer Substanzen. *J. Clement.*

P. Breteau und **H. Leroux**: Verfahren zur schnellen Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in organischen Substanzen. (Journ. Pharm. Chim. 1907, [6] **26**, 385—392.) — Um ein geschlossenes Porzellan- oder Quarzrohr von 13 cm Länge und 6 mm äußerem Durchmesser ist ein Platin-Iridiumdraht von 0,3 mm Dicke und 30 cm Länge gewickelt, dessen eines Ende mit einem dicken, durch das Porzellanrohr gehenden und mit diesem verschmolzenen Platindraht, dessen anderes Ende mit einem anderen Platindraht verbunden ist, der weiterhin durch den Gummistopfen des Verbrennungsrohres geführt wird. Das Porzellanrohr und der durch dieses hindurchgehende Platindraht sind durch Klammern verbunden mit einem offenen Nickel- oder Silberrohr von 4,5 cm Länge und 6 mm Durchmesser, das durch eine Durchbohrung des Gummistopfens hindurchgeht. Ein elektrischer Strom von 80 Watt, der durch die Platinspirale geschickt wird, erhitzt sie zu dunkler Rotglut. Am anderen Ende des 35 cm langen und 1,6 cm weiten

Verbrennungsrohres wird die Substanz im Porzellanschiffchen mit Hilfe einer Einführungsröhre mit doppelter Sauerstoffzuführung nach Dennstedt soweit eingebracht, daß eine oder zwei Windungen der Platin-Iridiumspirale bis in das Einführungsrohr reichen, wodurch explosionsartige Verbrennungen vermieden werden. Die Substanz wird mit einem Brenner sehr langsam mit Unterbrechungen erhitzt. Bei gut geleiteter Verbrennung erglühen die ersten Windungen der Platinspirale hellrot und erzeugen eine kleine Flamme, die aus dem Innern des Einführungsrohres nicht herausragen darf. Bei stickstoff-, halogen- oder schwefelhaltigen Körpern schaltet man zwischen der Verbrennungsröhre und den Absorptionsapparaten ein Rohr mit nach Dennstedt's Angaben gereinigtem Bleisuperoxyd ein, das im Luftbade erhitzt wird. Die Dauer der Verbrennung von etwa 0,15 g Substanz beträgt 15 bis 40 Minuten. *G. Sonntag.*

F. Epstein und **R. Doht:** Über die Verwendung von Silber bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen. (Zeitschr. analyt. Chem. 1907, **46**, 771—773.) — Das von Stein und Calberla im Jahre 1868 vorgeschlagene Verfahren, bei der Elementaranalyse stickstoffhaltiger Körper metallisches Silber zur Zerlegung der im Verbrennungsrohr entstehenden Stickoxyde zu verwenden, ist von den Verff. an einer Anzahl von Verbrennungen auf seine Brauchbarkeit geprüft worden, wobei an Stelle der Kupferspirale eine Silberspirale von 10 cm Länge benutzt wurde. Die Versuche lieferten gute Ergebnisse. Bei sehr hoch nitrierten Substanzen (z. B. Pikrinsäure) ist ein stärkeres Glühen des Silbers notwendig, das am einfachsten durch Herausnehmen der Eiseneinlage des Ofens an der Stelle, wo die Silberspirale liegt, und Umwickeln des Rohres mit einem Drahtnetz erreicht wird. Falls viel Halogen vorhanden ist, empfiehlt es sich, gleich hinter das Schiffchen eine Silberspirale von 1—2 cm Länge zu legen, damit die vordere Silberspirale durch Bildung von Halogensilber nicht an Wirksamkeit einbüßt. *G. Sonntag.*

H. Leemann: Zur Stickstoffbestimmung nach Dumas. (Chem.-Ztg. 1908, **32**, 496.) — Verf. schaltet zwischen Verbrennungs- und Bicarbonatrohr einen Dreiwegehahn ein, von dem ein Arm einen kleinen Quecksilberabschluß besitzt. Nachdem die Luft im Verbrennungsrohr durch Kohlensäure verdrängt ist, dreht man den Hahn um 90°, sodaß das Verbrennungsrohr abgeschlossen ist und die Kohlensäure durch das Quecksilber entweichen kann. Nun wird die Verbrennung ausgeführt. Sobald keine Blasen mehr ins Azotometer entweichen, dreht man den Hahn wieder um 90° zurück und leitet die Kohlensäure zur vollständigen Verdrängung des Stickstoffes wieder durch das Verbrennungsrohr. *J. Clement.*

F. Watts und **H. A. Tempany:** Die Haltbarkeit der Fehling'schen Lösung und die volumetrische Bestimmung der reduzierenden Zucker. (Journ. Soc. Chemic. Ind. 1908, **27**, 191—193.) — Die von den Verff. benutzte Violette'sche Lösung hielt sich, fertig gemischt, vor Licht und Luft geschützt, 14 Monate lang ohne Veränderung ihres Titers. Zur sicheren Feststellung des Endpunktes bei der Titration wenden die Verff. folgendes Verfahren an: Ein Bogen gehärteten Filtrierpapiers (von Schleicher und Schüll No. 975) wird auf zwei Lagen von rauhem Filtrierpapier (No. 597) gelegt und die drei Lagen in qcm-große Quadrate geschnitten. Von einem auf die oberste Schicht gebrachten Topfen der Flüssigkeit wird das Kupferoxydul vollständig von den beiden ersten Lagen Papier zurückgehalten, die bis in die unterste Papierlage eingedrungene Flüssigkeit wird mit Ferrocyanid und Essigsäure geprüft. Nur in sehr seltenen Fällen, bei sehr unreinen, viel organischen Nichtzucker enthaltenden Säften geht Kupferoxydul durch die beiden Filter; es sind dann zwei Lagen gehärteten Papiers zu verwenden. Zur Vermeidung des Erhitzens der Bürette während des Titrierens ist sie mit einer etwa 10 cm langen, engen, 2-mal gebogenen Ausflußröhre versehen. Dem Einwand, daß das Volumen der

Lösung während der Titration sich fortwährend ändert, wird entgegengehalten, daß der Gehalt der Zuckerlösung nur innerhalb enger Grenzen (0,3—0,8%) schwanken darf und daher bei verschiedenen Bestimmungen die Verdünnung nicht sehr verschieden sein wird, sodaß der dadurch verursachte Fehler annähernd konstant ist, auch wird ja die Fehling'sche Lösung in derselben Weise eingestellt. — Die Wirkung der vorhandenen Saccharose kann entweder nach Watt (Z. 1907, **14**, 657) korrigiert werden oder nach Einsetzung eines Korrektionsfaktors, der sich daraus ergibt, daß nach den Versuchen der Verff. die reduzierende Wirkung von 1,0 g Saccharose gleich der von 0,0033 g Invertzucker (in 100 ccm) zu setzen ist. Bezüglich der Klärung mit Bleiessig sind die Verff. der Ansicht, daß, obgleich das Kupferoxydul in geklärten Flüssigkeiten besser ausfällt, ein Überschuß von Blei beträchtliche Fehler bei der Titration verursachen kann und daß deshalb die volumetrische Zuckerbestimmung in ungeklärter Lösung vorzunehmen ist. *G. Sonntag.*

H. Schaumann: Zur Zuckerbestimmung nach Allihn oder Meißl. (Zeitschr. analyt. Chem. 1908, **47**, 235—237.) — Verf. beschreibt eine Einrichtung, mittels derer nach dem Kochen der Fehling'schen Lösung die das Kupferoxydul enthaltende Flüssigkeit in das Filtrierröhrchen nicht hineingegossen, sondern hineingesaugt wird. Das Röhrchen wird auf eine mit der Wasserstrahlpumpe verbundene Saugflasche gesetzt und seine obere Öffnung mit dem Zuleitungsrohr, das nach Beendigung des Kochens in die Flüssigkeit getaucht wird, verbunden. Durch Ansaugen wird zunächst die alkalische Kupfertartratlösung, dann durch Waschen mit heißem Wasser alles Kupferoxydul in das Filtrierröhrchen befördert und auf dieselbe Weise mit Alkohol und Äther nachgewaschen. *G. Sonntag.*

F. Watts und **A. Tempany:** Die Polarimetrie des Zuckers, die Wirkung des Klärens mit Bleiessig auf Polarisation und Reduktionsvermögen von Zuckerlösungen. (Journ. Soc. Chemic. Ind. 1908, **27**, 53—58.) — Kritische Besprechung der Arbeiten über diesen Gegenstand und Beschreibung eigener Versuche. Die Verff. kommen zu dem Schluß, daß übermäßig große Mengen von Bleiessig einen merklichen Einfluß auf die Drehung und das Reduktionsvermögen von Invertzuckerlösungen ausüben; wenn ein Überschuß von Bleiessig vermieden wird, was insbesondere mit Hilfe der trockenen Klärung nach Horne (Z. 1904, **8**, 513) leicht möglich ist, wird der Fehler unmerklich. Bei niederen Produkten (zweite Melassen) gab bessere Resultate als das gewöhnliche Verfahren die Fällung mit trockenem basischem Bleiacetat und nachfolgende Klärung mit schwefliger Säure. Es ist unnötig, nach anderen, umständlicheren Klärverfahren zu suchen, da die trockene Klärung Ergebnisse liefert, die innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der üblichen analytischen Methoden bleiben. *G. Sonntag.*

G. Metzges: Eine neue Gerbstoffbestimmungsmethode. (Chem.-Ztg. 1908, **32**, 345.) — Verf. benutzt zur Fällung der Gerbstoffe den elektrischen Strom und zwar Wechselstrom von langer Phase. Als Stromquelle dient Gleichstrom von etwa 110 V. Spannung unter paralleler Vorschaltung von vier 16-kerzigen Glühlampen. Die Stromwendung wird durch einen mittels kleiner Turbine oder Motor betriebenen rotierenden Kommutator bewirkt. Eine Aluminiumschale bildet die eine Elektrode, während die andere aus einer durchlöcherten Aluminiumscheibe besteht. 100—120 ccm der Gerbstofflösung werden in die Aluminiumschale gebracht, die Scheibenelektrode eingesetzt, indem man sie etwa 1 cm tief eintauchen läßt, und der Strom geschlossen. Während des Stromdurchganges rührt man häufiger mit einem Glasstabe um. Nach etwa 30 Minuten ist die Fällung vollendet (Kontrolle durch die Tüpfelprobe), worauf der Niederschlag durch ein trockenes Filter von der entgerbten Lösung getrennt wird. Das Filtrat dient zur Bestimmung der Nichtgerbstoffe. *J. Clement.*

W. Vaubel und **O. Scheuer:** Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung der Halogene in organischen Verbindungen. (Chem-Ztg. 1906, **30**, 167—168.) — Verff. beobachteten bei der Kjeldahl-Bestimmung einer halogenhaltigen Substanz, daß beim Lösen derselben in konzentrierter Schwefelsäure und schwachem Erhitzen das Halogen in Form von Halogenwasserstoffsäure entwich. Eine derartige Reaktion benutzt man ja schon zum Nachweise speziell von Jod in jodhaltigen Farbstoffen oder sonstigen organischen Verbindungen. Verff. haben nun gefunden, daß diese Reaktion bei einer ganzen Reihe von halogenhaltigen Verbindungen gute Resultate liefert und zweckmäßig in folgender Weise ausgeführt wird: Etwa 0,2—0,5 g der betreffenden Substanz werden in einen trockenen Fraktionskolben von 150—200 ccm Inhalt vorsichtig unter Vermeiden des Verstäubens eingewogen. Das am Kolben tief angesetzte seitliche Ansatzrohr ist behufs Kondensation der Schwefelsäure nach oben gerichtet, wenn nötig, noch mit einer Kugel versehen und in seiner weiteren Verlängerung rechtwinkelig nach unten gebogen. Die Schwefelsäure wird durch einen Scheidetrichter eingeführt, der bis auf den Boden des Kolbens reicht. Als Vorlagen dienten ein oder zwei Volhard'sche Flaschen mit drei senkrecht übereinander angeordneten Kugeln; dieselben wurden mit wässeriger Silbernitratlösung beschickt. (Bezugsquelle der gesamten Apparatur: Ehrhardt und Metzger Nachf. in Darmstadt.) Das Rohr darf nicht in die Silbernitratlösung tauchen. Nach Zusatz von 30—50 ccm konzentrierter Schwefelsäure erwärmt man ganz allmählich und leitet, je nach dem Grade der Flüchtigkeit und Zersetzlichkeit der betreffenden Substanz, gleichzeitig oder erst gegen den Schluß der Reaktion einen schwachen Luftstrom durch den Apparat. Bei jodhaltigen Substanzen wird man noch das im seitlichen Ansatzrohr sich festsetzende Jod durch schwaches Erwärmen weiter führen. Um nun das Halogen sämtlich als Halogensilberverbindung zu erhalten, vermehrt man noch die Menge der bei der Reaktion selbst durch Einwirkung der Schwefelsäure auf die Substanz entstehenden schwefeligen Säure durch Zusatz von halogenfreiem Filtrierpapier oder metallischem Kupfer. Diese Stoffe gibt man zweckmäßig vor Beginn der Reaktion nach Einführung der Substanz zu, wodurch auch etwa im Halse des Kolbens hängengebliebene Substanzmengen heruntergeführt werden. Man erhält so in den Vorlagen neben Halogensilber noch schwefligsaures Silber. Man spült das ganze Silbersalz mit Wasser in ein Becherglas und erwärmt, allmählich stärker, nach Zusatz von etwa 50 ccm konzentrierter Salpetersäure. Durch Kochen endlich zersetzt man das Silbersulfit bezw. oxydiert die schweflige Säure zu Schwefelsäure. Man wägt das Halogensilber in bekannter Weise; man könnte wohl auch den Überschuß des zur Absorption verwandten Silbers titrimetrisch bestimmen. Die Methode ergab bei Tribromresorcin, Dibrom-p-nitranilin, Bromphenacetin, Tribromazoxyanilin, Dibromtolidinimid, Brom-β-naphtholmethyläther, Jodoform und Jodol gute Resultate. Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chloral, Mono- und Trichloressigsäure sowie Tetrachlorphthalsäure spalten nach dieser Methode nur schwer das Halogen ab. Die vor allem bei nichtflüchtigen Halogenverbindungen bequem anwendbare Methode empfiehlt sich besonders für öfters wiederkehrende Halogenbestimmungen, namentlich für Betriebskontrollen. *W. Roth.*

G. Bianchi: Über eine neue Methode zur Bestimmung der Halogene in den organischen Substanzen. (Boll. Chim. Farm. 1906, **45**, 821—830.) — Verf. hat das Verfahren von Vaubel und Scheuer (vergl. das vorstehende Referat) bei chlorhaltigen Verbindungen auf seine Anwendbarkeit geprüft, zumal bei diesen auch die genannten Autoren keine zuverlässigen Resultate erhalten haben. Nach Versuchen mit Trichlor-, Dichloracetamid und Chloralurethan ist das Verfahren bei organischen Chlorverbindungen im allgemeinen nicht anwendbar. Sollte die Methode bei andern Halogenverbindungen benutzbar sein, so würde sie sich noch

durch die Anwendung der Volhard'schen volumetrischen Methode vereinfachen lassen; auch könnte man gleichzeitig mit den Halogenen den Stickstoff nach Kjeldahl bestimmen. *W. Roth.*

E. Chablay: Eine neue Methode zur Bestimmung der Halogene in organischen Verbindungen mit Hilfe der Metallammoniumverbindungen. (Compt. rend. 1907, **144**, 203—205.) — Wenn man eine halogenhaltige organische Verbindung mit Kalium- oder Natrium-Ammonium behandelt, so wird das Halogen vollständig aufgenommen, es bildet mit dem Alkalimetall das entsprechende Haloid, das leicht mit volumetrischer Silbernitratlösung titriert werden kann. Bei flüssigen Körpern wird die in kleinen Glasröhrchen wie bei der Elementaranalyse abgewogene Substanz in ein Reagensglas gebracht, das in ein Gemisch aus fester Kohlensäure und Aceton getaucht wird. Man verflüssigt dann darin 5 bis 6 ccm Ammoniakgas; wenn die Substanz am Boden des Röhrchens fest geworden ist, erwärmt man wieder etwas mit der Hand, bis das Ammoniak anfängt zu sieden (— 40°). In den meisten Fällen löst sich die Substanz hierbei auf. Man setzt nun Natrium in kleinen Stücken hinzu, bis die anfänglich wieder verschwindende blaue Färbung bestehen bleibt. Den Überschuß an Ammoniak läßt man entweichen, den des Natriums zerstört man durch einen Strom feuchter Luft. Dann wird in Wasser gelöst, wenn nötig, filtriert und nach Volhard titriert. Feste, nicht in Ammoniak lösliche Körper löst man in Äther, Benzol, Toluol und läßt die Lösung sehr langsam tropfenweise in die Natrium-Ammoniumlösung fallen. Wenn die Lösung der Reaktionsprodukte zu stark gefärbt ist, so dampft man die zur Bestimmung nötige Menge zur Trockne und erhitzt den Rückstand gelinde, der dann mit Wasser eine farblose Lösung gibt. Die vom Verf. mitgeteilten Analysen zeigen, daß das Verfahren an Genauigkeit den sonst gebräuchlichen nicht nachsteht. *G. Sonntag.*

M. Dennstedt: Natronkalkapparat für Elementaranalyse und Kohlensäurebestimmung. (Chem.-Ztg. 1908, **32**, 77.)

L. Rosenthaler: Zur entfärbenden Wirkung der Kohle. (Archiv Pharmac. 1907, **255**, 686—689.)

J. König: Zur Bestimmung der Rohfaser und zur Trennung von Cellulose, Lignin und Cutin in derselben. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1908, **41**, 46—49.)

Carl Bloch: Destillationsaufsatz, speziell für Stickstoffbestimmungen. (Zeitschr. chem. Apparatenkunde 1907, **2**, 46—47; Chem. Zentrbl. 1907, I, 781.)

E. Blümmer: Praktische Vorrichtung zum Absaugen von Niederschlägen. (Chem.-Ztg. 1908, **32**, 232.)

Mikroskopische und bakteriologische Untersuchungsmethoden.

F. Emich: Über die Anwendung von Gespinnstfasern in der mikrochemischen Analyse anorganischer Stoffe. (Liebig's Annalen **1907, 351**, 426—438.) — Das vom Verf. dargestellte Verfahren besteht darin, daß man eine Fällung oder Färbung nicht unmittelbar unter dem Mikroskop betrachtet, sondern erst, nachdem sie vorher auf einer Faser fixiert worden ist. Um die Empfindlichkeitsgrenze festzustellen, wird der Begriff „Äquivalent-Empfindlichkeit" eingeführt, d. i. die Anzahl von ccm, in der ein Grammäquivalent aufgelöst werden muß, damit 1 ccm der Lösung die eben noch nachweisbare Menge enthält. Z. B. lassen sich 0,000 006 mg Borat-Ion (BO_3) mit Hilfe der Curcumareaktion nachweisen; die Äquivalent-Empfindlichkeit ist demnach: $E_{BO_3} = \frac{0{,}000\,001 \text{ ccm}}{0{,}000\,000\,000\,6} \times \frac{59}{3} = 33\,000 \text{ ccm}$ — Nachweis der Borsäure mittels der Curcumareaktion. Die Bläuung mit angesäuerter Borsäurelösung rot gefärbter Faser durch Sodalösung tritt nur auf, wenn man den Farbstoff auf Papier, Baumwolle oder Leinenfaser niederschlägt, nicht

mit Schafwolle, Seide oder Schießwolle. Ein für mikrochemische Zwecke geeignetes Reagens wird erhalten, wenn man 5 g gepulverte Curcumawurzel mit 10 g Weingeist auskocht, das eingedampfte Extrakt unter Zusatz von etwas Soda in einigen ccm 50%-igem Weingeist löst und die Lösung mit ungebleichter Leinenfaser aufkocht, diese zwischen Papier abpreßt, in stark verdünnte Schwefelsäure legt und mit Wasser auswäscht. Der mikrochemische Nachweis der Borsäure gestaltet sich nun folgendermaßen: Man befestigt ein etwa 1 cm langes Stück einer einzelnen Faser an einem Wachsklötzchen, taucht das freie Ende in den am Objektträger befindlichen angesäuerten Tropfen und läßt diesen verdunsten. Zum Ansäuern dient 10%-ige Salzsäure oder ein Körnchen Kaliumhydrosulfat (bei Gegenwart von Calcium und Magnesium). Nach dem Trocknen wird das Fadenende mikroskopisch geprüft, wobei Kondensorbeleuchtung und 100-fache Vergrößerung anzuwenden sind. Hat es sich braun oder rot gefärbt, so bringt man es unter dem Mikroskop mit einem Tröpfchen Sodalösung zusammen, worauf sich bei Gegenwart von Borsäure Blaufärbung einstellt. Die Grenze der Reaktion liegt bei 0,001 μg Borax (1 μg = 0,001 mg). Zum spektroskopischen Nachweis ist rund die 3000-fache Menge erforderlich. Beimengungen von Kochsalz, Glaubersalz und Aluminiumsulfat scheinen in großer (rund 1000-facher) Menge keine Störung hervorzubringen. Phosphorsäure, Kieselsäure, Chlorcalcium und Chlormagnesium verhindern die Reaktion, sie trat aber ein bei der 100-fachen Verunreinigung und 1 mg einer Boraxlösung von 0,004%. Sehr störend ist die Gegenwart von Eisenchlorid, trotzdem gelang die Reaktion noch bei Anwendung von 0,04 μg Borax und einem Verhältnis von B : Fe = 1 : 10. Molybdän, Titan, Zirkon, Niob und Tantal geben Braunfärbung, aber keine Bläuung; bei großen Mengen Tantal färbt Soda das braune Fadenende vorübergehend violett. — Nachweis einiger Schwermetalle. Für die Fällung der Metalle als Sulfide werden benutzt das „Räucherverfahren“ und der „Sulfidfaden“. Das erstere besteht darin, daß ein Baumwoll- oder Schießwollfaden in ein Tröpfchen der Salzlösung gebracht wird; nach dem Eindunsten wird die Faser mit Schwefelammonium geräuchert. Das Verfahren erwies sich brauchbar bei Cadmium, Quecksilber (1- und 2-wertig), Eisen, Kobalt, Nickel. Das zweite Verfahren beruht auf der Anwendung einer mit Schwefelzink imprägnierten Faser, die hergestellt wird durch wiederholtes Eintauchen von Schießwolle abwechselnd in 15%-ige Lösungen von Schwefelnatrium und Zinksulfat und jedesmaligem Abpressen, darnach Abspülen und Trocknen. Der Sulfidfaden ist brauchbar zum Nachweis von Arsen, Antimon, Gold, Platin, Kupfer, Silber, Quecksilber (2-wertig), Blei, Wismut. — Wird das Ende eines Sulfidfadens in ein Tröpfchen Natriumarsenitlösung getaucht und diese verdunsten gelassen, so tritt noch deutliche Gelbfärbung auf, wenn man 0,008—0,01 μg Arsen verwendet; der Faden zeigt das für Schwefelarsen charakteristische Verhalten gegenüber Salzsäure, kohlensaurem Ammon und Schwefelammon, wenn man etwa 1 mg des Reagens auf ein Deckgläschen bringt und dieses auf den am Objektträger befindlichen Faden fallen läßt. Nach dem Räucherverfahren konnte mit 0,012 μg Arsen eine deutliche Reaktion erhalten werden. — Beim Antimon betrugen die Grenzen der Reaktion mit dem Sulfidfaden 0,001 μg Sb, nach der Räuchermethode 0,008 μg Sb. Zinnoxyd gibt mit dem Sulfidfaden keine Fällung, Arsen und Antimon können daher durch Farbe und Löslichkeit eindeutig unterschieden werden. — Zinn läßt sich nach Umwandlung in das Chlorür nachweisen, indem man einen Baumwollfaden mit der Lösung tränkt und hierauf in eine Lösung von Goldchlorid bringt. Das Auftreten einer violetten, gegen Säuren beständigen und in Chlorwasser verschwindenden Färbung deutet auf Zinnchlorür; sie wurde mit 0,003 μg Zinn erhalten. Die Fällung als Sulfür gelang nur mit größeren Mengen (0,1 μg Sn). Gold wurde nachgewiesen bei der Fällung als Sulfid noch bei 0,002 μg, bei der Fällung mit nachfolgender Reduktion des durch Chlor gebleichten Fadens mit Eisensulfat oder Zinnchlorür bei 0,003 μg. Eine Lösung von Platinchlorid

färbt den Sulfidfaden bei Anwendung von 0,008 μg Platin. Für Kupfer war die Grenze bei der Sulfidreaktion 0,005 μg, nach Umwandlung des durch Bromdampf gebleichten Niederschlags durch Eintauchen in Blutlaugensalzlösung in Ferrocyankupfer 0,008 μg Cu. Silber färbt den Sulfidfaden noch bei 0,003 μg, nach Reduktion des durch Natriumhypochlorid entfärbten Fadens mittels alkalischer Traubenzuckerlösung oder Zinnchlorür bei 0,005 μg. Quecksilberoxydul wird am einfachsten nachgewiesen, indem man einen Baumwollfaden mit der Lösung tränkt und hierauf mit Ammoniak oder Schwefelammonium räuchert; die Schwärzung stellt sich bei Anwendung von 0,008 μg Hg ein. Quecksilberoxyd gibt mit dem Sulfidfaden und nach dem Räucherverfahren noch bei 0,005 μg Schwärzung. Blei zeigt die Grenzen der Wahrnehmbarkeit für Bleisulfid 0,004 μg, für Bleisulfid und Umwandlung in Chromat nach dem Bleichen mit Hypobromit 0,008 μg, für unmittelbare Chromatreaktion 0,006 μg Pb. Wismut färbt den Sulfidfaden rotbraun, Brom entfärbt, Kaliumbichromat erzeugt Gelbfärbung, alkalisches Zinnchlorür Schwärzung; Grenzen wie bei Blei. Cadmium gibt im Räucherverfahren gelben Niederschlag, der durch Schwefelammonium und verdünnte Schwefelsäure gekennzeichnet wird; die Grenze der Reaktion liegt bei 0,006 μg Cd. Eisen wird im Räucherverfahren erkannt. Bei sehr wenig Eisen mit überschüssigem Schwefelammonium entsteht grüne Färbung. Die Grenzen der Wahrnehmbarkeit sind für Schwefeleisen 0,006 μg, mit nachheriger Umwandlung in Berlinerblau 0,008 μg, bei direkter Berlinerblaubildung 0,004 μg Fe. Kobalt wird nach dem Räucherverfahren als Sulfid gefällt. Zur Unterscheidung von Nickel dient ein Schießwollfaden, der mit essigsaurer Lösung von Nitroso-β-Naphthol getränkt wird. Kobalt färbt bei 0,0003 μg das Fadenende deutlich rot. Nickel verhält sich wie Kobalt, gibt aber die Nitroso-β-Naphthol-Reaktion nicht; die Lösungen sind mit Salzsäure schwach anzusäuern. *G. Sonntag.*

C. Hartwich: Die Sedimentiermethode, ein Hilfsmittel zur mikroskopischen Untersuchung von Pulvern. (Schweizer. Wochenschrift Chem. u. Pharm. 1907, **45**, 544—551.) — Bei der Untersuchung von Pflanzenpulvern ist oft die Sonderung der einzelnen Elemente bezw. ihre Anreicherung in einzelnen Anteilen der Probe erwünscht. Verf. benutzt hierzu Glasrohre in verschiedener Form. Das erste Rohr besteht aus 3 Teilen, welche mittels geschliffener Enden aneinandergesteckt werden können. Der unterste Teil ist unten geschlossen und hat die Form eines kleinen Becherchens. Das zweite Rohr ist ähnlich eingerichtet, besteht aber aus 4 Teilstücken. Das dritte Rohr besteht ebenfalls aus 3 Teilstücken, deren mittleres mit einem Glashahn versehen ist. Der Durchmesser der Rohre ist von oben nach unten allmählich verringert. Das feste Zusammenhalten derselben wird durch an Glashaken befestigte Gummibänder gesichert. Man schüttelt das zu untersuchende Pulver mit Wasser in einer Flasche an, bis die anhängende Luft beseitigt ist und füllt damit das Rohr. Andere Flüssigkeiten als Wasser haben sich nicht bewährt, nur ein Zusatz von 10% Glycerin lieferte zuweilen bessere Ergebnisse. Wenn sich das Pulver abgesetzt hat, so gießt man nach Entfernung des oberen Rohres das über dem Pulver stehende Wasser ab. Im obersten Teile findet sich in einer etwa $1-1^1/_2$ mm dicken Schicht meist nur feiner, uncharakteristischer Detritus, darunter zunächst die kleinen Stärkekörner, kleine Krystalle u. s. w. Auf diese Weise läßt sich das Pulver leicht in mehrere Fraktionen teilen. Verf. bespricht das Verfahren an einer Anzahl von Beispielen *A. Scholl.*

J. Galimard, L. Lacome und **A. Morel:** Bakterienkultur auf einem chemisch bestimmten Medium. (Compt. rend. 1906, **143**, 349—350). — Verff. benutzten als Nährboden für verschiedene Bakterienarten ein Gemisch, bestehend aus 0,5 g Natriumchlorid, 0,05 g Magnesiumsulfat, 0,2 bis 0,3 g glycerinphosphorsaurem Calcium, Natriumbicarbonat bis zur leicht alkalischen Reaktion, 1,5 g Glycerin, 100 ccm

Wasser, dem im Verhältnis 1—2 zu 100 Nährlösung folgende Aminosäuren zugefügt waren: a) Ein Gemisch von Leucin (75 %) und Alanin (25 %) und Spuren von Tyrosin, b) Tyrosin, c) Asparaginsäure, d) salzsaures Arginin, e) salzsaures Lysin, f) ein Gemisch von Monoaminosäuren mit Lysin und Ornithin. Dieses Nährsubstrat wurde bei 120° während 45 Minuten sterilisiert. *Max Müller.*

W. L. Bogoljubow: Einige Beobachtungen über die Verflüssigung der Gelatine durch Staphylokokken. (Russki Wratsch 1907, **6**, 259—263.) — Mavrojannis (Zeitschr. Hyg. u. Infekt. 1903, **45**, 108) fand, daß z. B. die durch den Choleravibrio Staphylococcus pyog. albus verflüssigte Gelatine bei Formalineinwirkung erstarrt, während die durch den Vibrio Deneke, Finkler-Prior und Metschnikovi verflüssigte flüssig blieb, und er folgerte daraus, daß die Mikroben verschiedene Fermente ausscheiden, von denen die einen die Gelatine bis zur Gelatinepepton-Bildung zerlegen, was dadurch erkannt wird, daß Formalin keine Erstarrung der verflüssigten Gelatine hervorruft, während andere nur eine Zwischenstufe, die Gelatosebildung, hervorrufen können. Charasow und Tiraboschi konnten diese Beobachtungen nicht bestätigen und fanden, daß alle gelatineverflüssigenden Mikroben die Gelatine in derselben Art zerlegen, wobei nur in der Intensität der Verflüssigung ein Unterschied zu bemerken ist, der von der Mikrobenart und der Temperatur abhängt. Verf. untersuchte die Einwirkung von Formalin auf durch verschiedene Staphylokokkenarten (17) verflüssigte Gelatine. Von den mit Kokken geimpften Probiergläschen wurden nach dem Eintreten einer teilweisen oder völligen Gelatineverflüssigung bei Zimmertemperatur nach verschiedenen Zeiträumen (2—30 Tagen) die Wattepfropfen entfernt und darauf wurde die Gelatine unter einer Glasglocke der Einwirkung von Formalindämpfen ausgesetzt. Die bei Zimmertemperatur angestellten Versuche führten zu folgenden Ergebnissen: Eine Gruppe von Staphylokokken rief nach 2—50 Tagen Gelatinepeptonbildung hervor — die verflüssigte Gelatine erstarrte in 83—134 Tagen nicht —, während die andere Gruppe in demselben Zeitraume die Gelatine nicht bis zur Peptonbildung verflüssigte — die verflüssigte Gelatine erstarrte bei der Formalineinwirkung nach 1—38 Tagen. Die Versuche mit der zweiten Gruppe wiederholte Verf., indem er die Probiergläschen 15—16 Tage lang im Brutschranke hielt und somit das Mikrobenwachstum und die Gelatinezerlegung begünstigte. Hierbei wurde Gelatinepeptonbildung bei weiteren 7 Staphylokokken-Stämmen erzielt, bei denen bei Zimmertemperatur das nicht gelungen war. Verf. kommt daher zu dem Schlusse, daß die gelatinezerlegenden Fermente der verschiedenen Staphylokokken-Stämme dieselben sind und nur ihre Wirkungsintensität eine verschiedene ist. *A. Rammul.*

R. May: Eine neue Methode der Romanowsky-Färbung. (München. Med. Wochenschr. 1906, **53**, 358—359.) — Die Blutpräparate werden zunächst in einer 0,25 %-igen methylalkoholischen Lösung von eosinsaurem Methylenblau gefärbt und eine Minute in Wasser gestellt; man läßt dann ohne abzutrocknen einen Tropfen 0,5 %-iger Methylenazurlösung zufließen, den man gleichmäßig verteilt. Unter der Einwirkung des Methylenazurs blassen die blauen Kernfärbungen zunächst ab, um dann in dem charakteristischen roten Farbentone aufzutreten. Mann kann den Prozeß unter dem Mikroskop verfolgen. Ist der gewünschte Farbenton erreicht, so trocknet man die Präparate einfach ab; Abspülen mit Wasser ist nicht unbedingt nötig. *G. Sonntag.*

Olga Knischewsky: Beobachtungen über das Wachstum von Pilzen in Rollkulturen mit dünner Gelatineschicht. (Wochenschr. Brauerei 1907, **24**, 593 bis 594.)

Zucker, Zuckerwaren und künstliche Süßstoffe.

M. Gonnermann: Zur Dunkelfärbung der Rübensäfte. (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zucker-Ind. 1907, **44**, 1068—1087.) — Verf. hat früher auf die Beobachtung Bertrand's hin, daß die Dunkelfärbung der Rübensäfte durch Einwirkung eines

Enzyms, der Tyrosinase, auf in den Rübensäften vorhandenes Tyrosin entsteht, als Reaktionsprodukt die Homogentisinsäure angesprochen (Z. 1899, **2**, 879; 1901, **4**, 311.) Neuerdings angestellte Versuche ergaben nun, daß Gemische von aus Rübensaft ausgeschiedenem Tyrosin und Tyrosinase sich nur in neutraler Lösung dunkel färbten, nicht aber in saurer (auch organisch-saurer) und in alkalischer Lösung. Die Dunkelfärbung des Tyrosin-Tyrosinase-Gemisches wird durch Phosphorsäure, Schwefelsäure und Salzsäure nicht zerstört. Frisch bereiteter Rübenbrei und -saft ohne Säurezusatz färben sich schnell dunkel, werden durch Mineralsäuren und Citronensäure zu einer dunkelweingelben Flüssigkeit entfärbt und der entfärbte Saft wird durch Alkali wieder dunkel. Wird dem Brei aber schon auf der Reibe verdünnte Salzsäure zugesetzt, so sind Brei und Saft nach 24 Stunden noch farblos und werden durch verdünntes Alkali nicht gefärbt. Hiernach würde die Saftfärbung nicht von bei der Einwirkung von Tyrosinase auf Tyrosin entstehender Homogentisinsäure herrühren. Auch nach den Arbeiten von G. Schulze (Zeitschr. physiol. Chem. 1906, **50**, 508) ist Homogentisinsäure in den Rübensäften nicht vorhanden. Verf. gelang es nach mehreren vergeblichen Versuchen, aus frischem, farblosem Rübenbrei Brenzkatechin zu isolieren. Da Brenzkatechinlösung mit Ferrosulfat beim Schütteln mit Luft einen schwach bläulichen Schimmer bekommt, alsdann mit Tyrosinaselösung versetzt eine tiefblaue Färbung gibt, die nach kurzem Stehen verschwindet, in Blaugrün übergeht und schließlich die Farbe eines verdünnten Rübenrohsaftes ergibt, so ist die Dunkelfärbung der Rübensäfte aus dem Vorhandensein von Brenzkatechin in der Rübe zu erklären. Der Vorgang würde der sein, daß sich aus dem Tyrosin unter Mitwirkung der Tyrosinase Brenzkatechin bildet, das dann mit Ferrosalzen und Luftsauerstoff die Färbung verursacht. Die Gegenwart von Brenzkatechin, Ferrosalzen und Tyrosinase in den Rübensäften ist nicht zu bezweifeln. In Reaktionsgemischen dieser Stoffe tritt bei Luftabschluß (in den Saftbahnen des Rübenfleisches) keine Färbung ein, während bei Gegenwart von Luft (Zerreißen der Zellen im Brei oder im abgepreßten Saft) die Färbung sofort auftritt, besonders wenn Spuren von Ammoniak zugegen sind

G. Sonntag.

A. Herzfeld: Über die Bleichwirkung von Hydrosulfit auf Caramel und auf die beim Erhitzen von Rohrzucker entstehenden intermediären Farbstoffe. (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zucker-Ind. 1907, **44**, 1088—1097). — Im Anschluß an frühere Versuche (Z. 1907, **13**, 707) hat Verf. das Verhalten der verschiedenen Caramelfarbstoffe gegen Hydrosulfit untersucht. Benutzt wurden ein nach dem Verfahren von Stolle (Z. 1900, **3**, 257) gereinigter Caramel und drei Präparate des Handels: Zuckercouleur, Rumcouleur und Biercouleur, die in ihren chemischen Eigenschaften dasselbe Verhalten zeigten wir Caramel. Von dem gereinigten Caramel wurden Auszüge mit absolutem Äthylalkohol, 96%-igem Äthylalkohol und 95%-igem Methlyalkohol hergestellt. Mit diesen getrockneten Auszügen, den in Alkohol unlöslichen Rückständen und den technischen Caramelpräparaten wurden Bleichversuche angestellt, indem 100 ccm der Lösungen (1:100) mit 0,2 g Hydrosulfit (Natriumhydrosulfit, „Blankit pat." der Badischen Anilin- und Sodafabrik) versetzt, dann aufgekocht und nach dem Erkalten die Farbe mit dem Stammer'schen Farbenmaß bestimmt wurde. Endlich wurden die gebleichten Lösungen bis zur Hälfte eingedampft, zum ursprünglichen Volumen wieder aufgefüllt und die Farbe bestimmt, um festzustellen, ob Nachdunkelung eingetreten war. Die Ergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt. In diesen sauer reagierenden Lösungen wurden die in Alkohol löslichen Anteile am stärksten aufgehellt. Nach dem Bleichen konnte in allen Fällen noch Hydrosulfit mit Indigolösung nachgewiesen werden, womit die weitergehende Aufhellung beim Eindampfen erklärt werden kann. Bezüglich der Absorptionsfähigkeit des Caramels durch Knochenkohle zeigte sich, daß frische Knochenkohle, wenn auch mit erheblichem Verbrauch und nicht schnell, Caramel vollständig

absorbiert; ist aber vorher mit Hydrosulfit gebleicht worden, so können die Lösungen viel schneller und mit bedeutend geringerem Aufwand an Knochenkohle entfärbt werden. Bleichversuche mit wässeriger schwefliger Säure ergaben erheblich schwächere Wirkung in sauren wie in alkalischen Caramellösungen. Aus sämtlichen Versuchen geht hervor, daß die verschiedenen Caramelfarbstoffe alle mehr oder weniger durch Hydrosulfit aufgehellt werden; die Aufhellung ist mehr oder weniger beständig, im allgemeinen dunkeln stark gefärbte Lösungen schneller und stärker nach als helle. Die Nachdunkelung ist bei den einzelnen Caramelauszügen ganz verschieden, je nachdem Äthyl- oder Methylalkohol zum Ausziehen benutzt wurde. Auch bezüglich des Nachdunkelns des in Alkohol unlöslichen Rückstandes sind die Ergebnisse nicht einheitlich. Bestimmte Gesetzmäßigkeiten und feste Beziehungen zwischen der Wirkung des Hydrosulfits und der chemischen Natur der angewandten Caramelkörper haben sich nicht ermitteln lassen. *G. Sonntag.*

M. K. Wassilieff: Hydrosulfit als Bleichmittel der Raffinerieprodukte. (Zentralbl. Zuckerind. 1907, **15**, 595—597.) — Um die Wirkung des Hydrosulfits auf die Produkte des Raffineriebetriebes kennen zu lernen, behandelte Verf. zunächst Raffinade-, Lomp- und II. Unterlompsirup nach Zusatz von Kalkwasser mit dem unter dem Namen Hydrosulfit BASF in den Handel gebrachten Präparat. Der Effekt der Entfärbuug betrug beim Raffinadesirup 62,45 % bei Zusatz von 0,2 g Hydrosulfit auf 1 l oder 0,03 % vom Trockensubstanzgewicht; beim Lompsirup 78,50 % bei Zusatz von 2 g auf 1 l bezw. 0,35 % Hydrosulfit und beim Unterlompsirup 70,00 % bei Zusatz von 1,87 g auf 1 l bezw. 0,30 % Hydrosulfit. — Es geht daraus hervor, daß der Entfärbungseffekt des Hydrosulfits um so höher ist, je dunkler das Produkt ist, und zwar ist er in diesem Fall größer als der, den man mittels Knochenkohle erreicht. — Um ferner festzustellen, ob Hydrosulfit auf den Nichtzucker der Sirupe und im besonderen auf die für Raffinerieprodukte charakteristischen reduzierenden Substanzen einwirkt, ob die Menge der Asche in den Sirupen durch die Hydrosulfitbehandlung steigt und endlich, ob eine Grenze in der Menge des zu verwendenden Hydrosulfits vorhanden ist, nach welcher der Entfärbungseffekt nicht mehr zunimmt, wurde ein II. Unterlompsirup mit verschiedenen Mengen Hydrosulfit behandelt, und die Zusammensetzung des Sirups vor und nach der Bearbeitung, sowie der Entfärbungseffekt bestimmt. Hierbei ergab sich, daß zu einem sichtbaren Entfärbungseffekt nur eine minimale Menge des Hydrosulfits erforderlich ist (z. B. zur Entfärbung des II. Unterlomps von 62 % nur 0,11 % Hydrosulfit auf 100 Gew.-Tle. Trockensubstanz gerechnet) und daß die Steigerung des Effektes eine gewisse Grenze hat, über die er, ungeachtet der Erhöhung des Hydrosulfitzusatzes, nicht mehr hinausgeht. Die Reinheit des Sirups und die Menge der reduzierenden Substanzen ändern sich nicht, während der Aschengehalt etwas zunimmt. — Zur Feststellung des Entfärbungseffektes, den die Hydrosulfite in einer typischen Lösung des Raffineriebetriebes ergeben, welche hauptsächlich durch Produkte der Überhitzung und Karamelisation des Zuckers gefärbt ist, wurde eine Lösung des fertigen Verkaufssirups von 65° Bé zur Hälfte mit Wasser verdünnt und dann der Einwirkung von Hydrosulfit unterworfen. Der Entfärbungseffekt betrug bei Zusatz von 0,18 % Hydrosulfit auf 100 Teile Trockensubstanz der Lösung 20 %, bei Zusatz von 0,3 % 52 % und bei Zusatz von 0,86 % 65,8 %. — Die entfärbten Lösungen dieser Sirupe wurden jedoch mit der Zeit wieder dunkel und es scheint hiernach, daß die durch den Wasserstoff reduzierten Teilchen der Farbstoffe durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft ihre ursprüngliche Zusammensetzung wieder erhalten. Die aus den mit Hydrosulfit entfärbten Lösungen erhaltenen Sandzucker unterschieden sich der Farbe nach nicht von denen, welche aus den mittels Knochenkohle gereinigten Lösungen gewonnen wurden; auch änderte sich die Farbe dieser Zucker beim längeren Stehen in Gefäßen nicht. *A. Oelker.*

F. Härtel und **P. Hase**: Untersuchung von Marzipan und Marzipanwaren. (Pharm. Zentralbl. 1907, **48**, 1029—1035.) — Verff. führen zunächst die Beschlüsse an, welche seitens des Verbandes selbständiger deutscher Konditoren und seitens der Vereinigung deutscher Zuckerwaren- und Schokoladenfabrikanten über die Zusammensetzung des Marzipans gefaßt sind. Verff. haben 3 bestimmt reine Marzipanmassen, ferner nur aus Mandeln und Zucker bereiteten Marzipan ohne und mit Zusatz von 5 und 10 % Kapillärsirup, sowie verschiedene Proben von Marzipan des Handels untersucht. Der Stärkezucker wurde nach der Juckenack'schen Tabelle (Z. 1904, **8**, 18) ermittelt. Hierzu wurde der lösliche Extrakt in der 10 g der Ursubstanz entsprechenden fettfreien Substanz gewichtsanalytisch bestimmt und in Prozenten berechnet. Mehr wie 10 % Kapillärsirup können so sicher nachgewiesen werden. Außer dem mikroskopischen Befunde geben die Bestimmung des Wassers, des Fettes, mitunter auch die der Mineralbestandteile Anhaltspunkte zur Beurteilung. Weiter wurden verschiedene Sorten Mandeln, sowie die Kerne verschiedener Amygdaleen untersucht. Die Untersuchungsergebnisse bei den selbsthergestellten Proben waren folgende:

Nähere Bezeichnung	Wasser %	Fett %	Saccharose %	Asche %	Alkalität der Asche (ccm N.-Säure) lösliche	Alkalität der Asche (ccm N.-Säure) unlösliche	Polarisation der Lösung 10:100 bei 20° im 200 mm-Rohr vor der Inversion	Polarisation der Lösung 10:100 bei 20° im 200 mm-Rohr nach der Inversion	Untersuchung des Fettes: Refraktometerzahl	Untersuchung des Fettes: Jodzahl	Untersuchung des Fettes: Kreis'sche Reaktion	Untersuchung des Fettes: Bellier'sche Reaktion
Reine Mazipanmassen I.	13,10	35,10	31,08	1,58	0,87	4,25	+4,50	−1,00	64,5	—	0	0
Reine Mazipanmassen II.	11,70	32,88	34,39	1,65	2,25	4,75	+4,80	−1,28	64,5	—	0	0
Reine Mazipanmassen III.	11,48	30,52	38,46	1,48	0,75	2,50	+5,50	−1,30	64,5	—	0	0
Reiner Mazipan	8,38	14,84	65,72	1,21	3,37	7,12	+8,82	−2,80	65,0	—	0	0
Derselbe mit 5 % Stärkesirup	7,34	12,58	58,59	1,12	3,37	6,62	+8,86	−1,50	65,0	—	0	0
Derselbe mit 10 „ „	9,27	11,05	59,95	1.06	3,55	6,12	+9,72	−0,88	65,5	—	0	0
Mandeln	14,66	53,14	3,39	2,62	5,00	5,00	+0,60	0	61,8	—	0	0
desgl. sehr frische	30,60	42,36	1,47	2,60	1,50	5,75	+0,26	0	64,5	—	0	0
Kerne von Pfirsichen	16,94	46,46	0,90	1,64	0,25	5,00	+0,16	0	66,0	99,11	+	+
Kerne von Süßen Aprikosen	—	54,73	—	2,24	4,75	5,50	—	—	66,0	102,20	+	+
Kerne von desgl.	—	55,32	—	1,69	1,75	8,75	—	—	64.0	96,15	+	+
Kerne von Süßen Damascener Aprikosen	—	53,99	—	1,74	1,25	5,75	—	—	65,0	95,35	+	+
Kerne von bitteren Damascener „	—	49,47	—	1,55	0,75	6,50	—	—	65,5	99,25	+	+
Kerne von bitteren Californier „	—	54,45	—	1,52	1,00	4,50	—	—	66,7	105,05	+	+

Eine Beurteilung des Marzipans auf Grund der Konstanten des isolierten Fettes ist nicht möglich. Dagegen sind die Farbreaktionen von Kreis (Chem.-Ztg. 1902, **26**, 523) und Bellier (Z. 1900, **3**, 116) charakteristisch. Es lassen sich hierdurch noch 5 % andere Amygdaleenkerne in Mandeln nachweisen. Von den untersuchten 21 Proben von Handelsmarzipan enthielten 9 Proben Pfirsich- bezw. Aprikosenkerne; 3 Proben enthielten zuviel Stärkesirup bei gleichzeitig zu niedrigem Fettgehalt.

G. Heuser.

Vl. Stanek: Über die Katalasentopographie in der Zuckerrübenwurzel und einige Beiträge zur Kenntnis derselben. (Zeitschr. Zuckerind. Böhmen 1907, **31**, 207; Österr.-Ungar. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. 1907, **36**, 314—317.)

F. Strohmer und **O. Fallada**: Über das Saftgewinnungsverfahren von Hyross-Rak. (Österr.-Ungar. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. 1907, **36**, 358—362.)

A. Baudry: Das Scheidungsverfahren für Diffusionssäfte von Kowalski und St. Kozakowski. (Österr.-Ungar. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. 1907, **36**, 326—328.)

F. Strohmer: Bericht über die unter Mitwirkung der chem.-techn. Versuchsstation des Zentralvereins für Rübenzuckerindustrie in der Kam-

pagne 1906/07 in der Zuckerfabrik Hullein durchgeführten Versuche zur Prüfung des Saftreinigungsverfahrens von Dr. M. Kowalski und St. Kozakowski. (Österr.-Ungar. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. 1907, 36, 363—373.)

L. Nowakowski: Untersuchungen über die Verwendung von Hydrosulfiten zur Saftreinigung. (Österr.-Ungar. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. 1907, 36, 330—334.)

G. Bruhns: Über den Gips in Zuckerfüllmassen und Säften. (Zentralbl. Zuckerind. 1907, 15, 366.)

F. Watts und H. A. Tempary: Gärungserscheinungen in Muskovaden-Zuckern. (Deutsche Zuckerind. 1907, 32, 131.)

E. O. v. Lippmann: Fortschritte der Rübenzuckerfabrikation 1907. (Chem.-Ztg. 1908, 32, 254-256.)

Obst, Beerenfrüchte und Fruchtsäfte.

Fred W. Morse: Der Einfluß der Temperatur auf die Atmung der Äpfel. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1908, **30**, 876—881.) — Die Äpfel wurden in Mengen von je 2 kg in einen eigens konstruierten Respirationsapparat gebracht, welcher genau beschrieben wird. Die zugeführte Luft hatte zur Befreiung von Kohlensäure durch ein Rohr mit Natronlauge zu streichen; die ausgeatmete Kohlensäure wurde in zwei Absorptionsrohren aufgefangen, von denen das erste mit 20%-iger Natronlauge, das zweite mit Normal-Barytlösung beschickt war. Erstere wurde nach Zusatz von Phenolphthalein mit Säure genau neutralisiert und dann nach weiterem Zusatz von Methylorange mit Normalsäure titriert; hierdurch wurde die Menge des vorhandenen Carbonates festgestellt. Die Barytlösung wurde mit Normalsäure und Phenolphthalein titriert. In den meisten Fällen war alle Kohlensäure schon durch die Natronlauge absorbiert worden. Die Versuche wurden bei verschiedenen Temperaturen angestellt. Sie ergaben, daß die Äpfel doppelt, in manchen Fällen dreimal so schnell chemischen Veränderungen unterliegen, wenn man ihre Umgebungstemperatur um 10° zwischen 0 und 20° steigert, als wenn man sie bei niedriger Temperatur beläßt. Mit anderen Worten: bei Sommertemperaturen findet der respiratorische Stoffwechsel der Äpfel 4—6-mal so schnell statt als in den modernen Kühlvorrichtungen. Es zeigte sich auch, daß selbst bei niedrigen Temperaturen die Aufbewahrbarkeit der Äpfel begrenzt ist, weil die Atmung und die damit verbundene Zerstörung von Zellgewebe weiter gehen. *C. A. Neufeld.*

G. A. Le Roy: Nachweis von Weinsäure im Apfelsaft. (Annal. chim. analyt. 1908, **13**, 16—17). — Es werden die Farbenreaktionen vorgeschlagen, welche schwefelsaure Lösungen von Resorcin und Pyrogallol bei Gegenwart von organischen Säuren geben. Weinsäure gibt eine stark karminrote Färbung, welche die Gelborange-Färbung der anderen in Betracht kommenden Säuren verdeckt. Citronensäure färbt nicht. — Der Apfelsaft wird mit basischen Bleiacetat behandelt; aus dem Niederschlage wird das Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt. Das Filtrat wird mit Natriumbicarbonat neutralisiert und eingedampft; der Rückstand wird mit 10 Tropfen einer Lösung, welche 1—2 Teile Resorcin oder Pyrogallol in 100 Teilen reiner Schwefelsäure enthält, versetzt. Tiefe Violettfärbung zeigt Weinsäure an. *G. Heuser.*

W. Bonewitz: Neuere Untersuchungen über Ananasfrüchte (Ananassa sativa). (Chem.-Ztg. 1908, **32**, 176—177.) — Das Durchschnittsgewicht der Früchte betrug 1,575 kg; 75% der Frucht entfielen auf das Fruchtfleisch, während die Schale 25% ausmachte. Der Gehalt an Wasser und Mineralbestandteilen in den verschiedenen Teilen der Frucht wurde, wie folgt, gefunden:

	Äußere Schale	Fruchtfleisch	Innerer Kern	Querschnitt der Frucht	Saft
Wasser	91,10%	92,08%	85,43%	90,38%	85,72%
Mineralstoffe .	0,665 „	0,445 „	0,395 „	0,585 „	0,590 „

Die Asche enthielt: 68,4% K_2O, 1,2% Na_2O, 1% MgO, 3,2% CaO, 0,4% Fe_2O_3, 8,6% Cl, 8% P_2O_5, 2,6% SO_3, 5,6% SiO_2, kieselsaure Salze und Fluoride. Der Stickstoffgehalt im Radialschnitt betrug 0,108%. Der Saft enthielt, auf H_2SO_4 berechnet, 0,61% Gesamtsäure. Bei der Bestimmung der Zuckerarten wurde gefunden: Extrakt 14,25%, Saccharose 9,20%, Invertzucker 2,98%, Gesamtzucker 12,18%. Die Ananasfrucht eignet sich vorzüglich zur Weinbereitung; die Saftausbeute beträgt nahezu 75—80%. *J. Clement.*

B. Stock: Neuerungen in der Gewinnung des Citronensaftes. (Chem.-Ztg. 1908, **32**, 476.) — Statt durch Pressen wird der Saft durch Zentrifugieren gewonnen. Die Ausbeute an Saft ist gleich; zudem enthält derselbe weniger trübende Bestandteile als das Preßprodukt. Auch wird das Zerdrücken der Kerne und hiermit die Aufnahme der bitter schmeckenden Extraktivstoffe der Kerne vermieden. Das Zentrifugen-Produkt ist vorzuziehen. *G. Heuser.*

G. Devin: Über Untersuchungen von Citronensäften. (Veröffentl. a. d. Gebiete des Militär-Sanitätswesens 1908, **38**, II, 1—7.) — Die Citronensäfte des Handels zeigen häufig einen dem natürlichen Safte nicht zukommenden Beigeschmack und enthalten zum größten Teil Frischhaltungsmittel, wie Alkohol, Ameisensäure und Salicylsäure. Umfangreiche Untersuchungen an selbst hergestellten Citronensäften ergaben, daß es möglich ist, einem Citronensaft durch Pasteurisieren (die Säfte wurden an 2 aufeinanderfolgenden Tagen je 2 Stunden lang auf 63—65° erhitzt) die erforderliche Haltbarkeit zu geben, ohne daß Farbe und Geschmack merklich verändert werden. Ein Zusatz von Alkohol, um die Säfte haltbar zu machen, ist nicht erforderlich. Durch den Alkoholzusatz wird der Saft verdünnt und geschmacklich verschlechtert; auch sind so erhebliche Mengen Alkohol, wie sie zur Verhinderung der Nachgärung bei nicht völlig vergorenen Säften notwendig sind, nicht unbedenklich, zumal für solche Säfte, die in den Tropen Verwendung finden sollen. Die Zusätze von Frischhaltungsmitteln, wie Borsäure, Salicylsäure und Ameisensäure, sind auszuschließen, auch wenn sie auf der Flasche angegeben sind. Die Untersuchung selbstgepreßter Citronensäfte aus Citronen des Jahres 1906 ergab folgende Werte:

	Säure	Mineralstoffe	Alkalität der Mineralstoffe	Phosphorsäure	Stickstoff	Extraktrest nach Farnsteiner a einfacher	Extraktrest nach Farnsteiner b totaler
Mittel . . .	6,1374	0,352	4,142	0,0230	0,047	1,557	1,042
Schwankungen	5,28—7,17	0,297—0,447	3,36—5,20	0,0168—0,0310	0,0274 0,067	1,087-1,980	0,654 1.49

Die gefundenen Zahlen stimmen im allgemeinen mit den von andern Forschern (Farnsteiner, Beythien und Bohrisch) ermittelten Werten überein, wenn auch bei einigen Säften der Gehalt an Mineralstoffen, die Alkalität der Mineralstoffe, der Gehalt an Stickstoff und Phosphorsäure, sowie die Extraktreste erheblich niedriger gefunden wurden. Die Ergebnisse bestätigen, daß die Citronensäfte hinsichtlich ihrer Zusammensetzung großen Schwankungen unterworfen sind und daß es nicht ratsam ist, auf Grund der bis jetzt bekannten Schwankungen in der Zusammensetzung bestimmte Grenzwerte festzulegen. *J. Clement.*

C. Ulpiani und A. Parrozzani: Rasche Methode zur Bestimmung von Citronensäure im Citronensaft. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma 1906, [5] **15**, II, 517—518.) — Eine mit Chlorcalcium versetzte Lösung von Citronensäure wird einmal mit Natronlauge in der Kälte gefällt, wenn die ganze

Säure gesättigt ist, und dann in der Wärme, wenn $^1/_3$ gesättigt ist. Die Differenz zwischen der Zahl der zur Fällung in der Kälte erforderlichen ccm Natronlauge und der zur Fällung gebrauchten gibt $^2/_3$ der in der Lösung enthaltenen Citronensäure an. Bei gekochten Säften verfährt man folgendermaßen: Man bestimmt zunächst in einem bekannten Volumen des Saftes mit N.-Natronlauge annähernd die Gesamtacidität. Alsdann sättigt man in 50 ccm in einem tarierten 200 ccm-Kolben mit etwa $^1/_{10}$ N-Natronlauge die Gesamtacidität, wobei nach dem Kochen Weinsäure und Oxalsäure, die höchstens $^1/_{10}$ der Gesamtacidität der Säfte bilden, ausfallen, fügt etwa 17 g Chlorcalcium und 5 g Tierkohle hinzu, kocht, kühlt ab, füllt zur Marke auf und macht mit dem Filtrat eine Probe a) in der Kälte; zu 50 ccm des Filtrates fügt man unter fortwährendem Schütteln N-Natronlauge bis zur bleibenden leichten Trübung und notiert die Anzahl der ccm (A). b) in der Wärme. Man titriert 50 ccm des siedenden Filtrates mit N.-Natronlauge und bestimmt zweckmäßig erst annähernd die Zahl der erforderlichen ccm (B). A—B stellt die Zahl der ccm N.-Natronlauge dar, die $^2/_3$ der in den 50 ccm enthaltenen Menge Citronensäure entsprechen. $\frac{(A-B) \times 0{,}07}{2} \times 3$ gibt die Menge der gesamten in den 50 ccm enthaltenen Menge Citronensäure an, wobei 0,07 die g Salpetersäure bezeichnen, die sich in 1 ccm der Lösung von N.-Citronensäure finden. — Diese Methode liefert bei Citronensäurelösungen ebenso genaue Zahlen, wie das offizielle Verfahren, bei dem ein mit Natronlauge gesättigtes Volumen des Saftes verdampft, verascht und mit N.-Schwefelsäure titriert wird. Bei Gegenwart von Alkalicitraten, Oxalsäure, Weinsäure und Salzen oder Mineralsäuren werden bei der offiziellen Methode auch diese Säuren mit als Citronensäure bestimmt, während das neue Verfahren der Verff. nur den Gehalt an Citronensäure angibt. *W. Roth.*

J. Nevinny: Die Rauschbeere (Vaccinium uliginosum L.), ihre Verwechselung mit der Heidelbeere (Vaccinium Myrtillus L.) und ihr Nachweis in den Fäces. (Zeitschr. Hyg. u. Infektionskr. 1908, **59**, 95—122.)

E. Parow: Der Stärkesirup ist notwendig zur Herstellung von Marmeladen. (Zeitschr. Spiritusind. 1907, **30**, 412—413).

Patente.

Dr. Leopold Sarason in Hirschgarten bei Berlin: Verfahren zur Gewinnung unvergorener, eingedickter Traubenmoste und sonstiger Fruchtsäfte. D.R.P. 187376 vom 1. August 1905. (Patentbl. 1907, **28**, 2519.) — Das Verfahren besteht darin, daß der unvergorene Most mit Ameisensäure versetzt und behufs Entfernung derselben unter gleichzeitiger Haltbarmachung des Mostes bis zur Sirupdicke eingedampft wird. Hierbei werden die bekannten keimwidrigen Eigenschaften der Ameisensäure benutzt, um die frische Maische bezw. den frischen Most zu konservieren. Letzterer hält sich monatelang, so lange er noch merkliche Mengen Ameisensäure enthält, und es kann daher die Eindickung der Säfte zu beliebiger späterer Zeit vorgenommen werden, wobei dann gleichzeitig die Entfernung der Ameisensäure stattfindet. *A. Oelker.*

Wein.

Th. Paul und **A. Günther**: Untersuchungen über den Säuregrad des Weines auf Grund der neueren Theorien der Lösungen. 2. Abhandlung: Der Säuregrad verschiedener deutscher Weine und seine Beeinflussung durch Zusatz von Wasser und von Salzen. (Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1908, **29**, 218—271.) — Die Verff. haben mit der von ihnen ausgearbeiteten Methode, den Säuregrad des Weines durch Rohrzuckerinversion bei 76° zu bestimmen (**Z.** 1906, **11**, 39), bei 79 Weinen aus verschiedenen deutschen

Weinbaugebieten den Säuregrad (Wasserstoffionen-Konzentration) festgestellt und mit dem gleichfalls, durch Titration nach der amtlichen Vorschrift, bestimmten Gehalt an „freier Säure“ verglichen. Die durch Titration ermittelten Werte des Säuregehaltes lagen zwischen 4,3 ‰ und 18,4 ‰, die Inversionskonstanten zwischen 0,00064 und 0,000605, die Säuregradzahlen zwischen 0,17 und 1,61 Millimol. Aus den Ergebnissen geht hervor, daß Säuregrad und Säuregehalt nicht parallel zueinander verlaufen und daß der durch Titration ermittelte Gehalt an freier Säure keinen zuverläßigen Maßstab für den Säuregrad des Weines bildet. — Von 52 der Weine wurde ferner das spezifische Gewicht, der Gehalt an Alkohol, Extrakt und Mineralbestandteilen bestimmt; der Vergleich ergab, daß keine regelmäßigen Beziehungen zwischen dem Säuregrad der Weine und ihrem Alkohol- und Extraktgehalt zu erkennen waren. Zwischen dem Säuregrad und dem Gehalt an Mineralbestandteilen scheint insofern ein Zusammenhang zu bestehen, als die Weine mit höherem Säuregrad durchschnittlich einen geringeren Gehalt an Mineralbestandteilen aufweisen; doch kamen gelegentlich auch größere Abweichungen vor. — Der Vergleich des Säuregrades von 5 deutschen Weißweinen zu verschiedenen Zeiten ihrer Entwickelung vom ersten bis sechsten Abstich mit deren Gehalt an Alkohol, Extrakt und Mineralbestandteilen ließ ins Auge fallende Beziehungen nicht erkennen. — Des weiteren sind von den Verff. Untersuchungen angestellt über den Einfluß der Verdünnung, den Einfluß der Salze auf die Dissoziation der gleichnamigen Säuren und die gegenseitige Beeinflußung der Säuren; sodann ist der Einfluß eines Zusatzes von Wasser und von Salzen und Säuren auf den Säuregrad des Weines bestimmt worden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in zahlreichen Tabellen und graphischen Darstellungen niedergelegt und werden wie folgt zusammengefaßt: Beim Verdünnen eines Weines mit Wasser nimmt der Säuregrad nicht entsprechend der Verdünnung ab. Bei einem Weine nahm der Säuregrad bis zur Verdünnung auf die Hälfte nur ganz unbedeutend ab und bei dem mit der neunfachen Menge Wasser verdünnten Weine betrug der Säuregrad noch $^{2}/_{3}$ des Säuregrades vor der Verdünnung. Bei zwei anderen Weinen zeigte der Säuregrad nach der Verdünnung mit dem gleichen Raumteil Wasser nicht nur keine Abnahme, sondern sogar eine, wenn auch sehr geringe Vermehrung. Diese geringe Abnahme des Säuregrades der Weine bei der Verdünnung läßt sich mit Hilfe der Lehre von der Rückdrängung der Dissoziation der Säuren durch gleichionige Salze einwandfrei erklären. Es läßt sich sogar die Zusammensetzung von Gemischen organischer Säuren und Salze berechnen, deren Lösungen beim Verdünnen mit Wasser tatsächlich ein ähnliches Verhalten zeigen wie der Wein. Die Verminderung des Säuregrades des Weines, die durch den Zusatz verschiedener organischer Salze bewirkt wird, entspricht dem Verhalten, welches nach den Theorien der Lösungen ein Gemisch der im Weine vorkommenden organischen Säuren und Salze in rein wässeriger Lösung zeigen würde. Die Auflösung von Weinstein im Wein bewirkt, trotzdem ein sauer reagierender Stoff hinzukommt, eine Verminderung des Säuregrades des Weines; der durch Titration ermittelte Gehalt an freier Säure nimmt dagegen zu. Das Abscheiden des Weinsteins aus dem Wein vermehrt dessen Säuregrad und vermindert den Gehalt an freier Säure. Diese Erscheinungen werden bedingt durch die Rückdrängung der Dissoziation der Weinsäure durch den gleichionigen Weinstein. Ein Zusatz von Salzsäure zum Wein bewirkt nur eine verhältnismäßig geringe Zunahme des Säuregrades, wie es von der Theorie erfordert wird. *G. Sonntag.*

G. Plancher und **A. Manaresi**: Über die Lecithane im Wein. (Gaz. chim. ital. 1906, **36**, II, 481—492.) — Statt Lecithine oder Phosphatide benennen Verff. nach dem Vorgange von Koch (Zeitschr. physiol. Chem. 1903, **37**, 181) die Phosphorverbindungen in Pflanzenprodukten „Lecithane“. Fünf echte italienische Weine enthielten 0,2085—1,1488 g Lecithane im Liter, sodaß man also in Bestätigung

des Befundes von Weirich und Ortlieb (Z. 1905, **9**, 110), Funaro und Barboni (Z. 1905, **9**, 423; 1907, **13**, 57) auch wohl in sämtlichen Weinen die Gegenwart von Lecithanen anzunehmen hat. Irgendwelche Beziehungen zwischen dem Lecithangehalt und der Gesamtphosphormenge oder dem Alkoholgehalt der Weine bestehen nicht. Wie schon Mensio (Staz. sperim. agrar. ital. 1904, **37**, 579) gefunden, enthalten Rotweine, wohl infolge ihrer Darstellungsweise, mehr Gesamtphosphor als Weißweine. Selbst in gekochten Weinen finden sich noch Phosphorverbindungen, die von absolutem Alkohol gelöst werden, d. h. also Lecithane. Wenigstens ein Teil des Phosphors im alkoholischen Extrakt der Weine ist als Lecithin anzusehen, wenn daneben wohl auch die Gegenwart der Posternak'schen Anhydrooxymethylendiphosphorsäure (Compt. rend. 1903, **137**, 202, 337, 439) anzunehmen ist. *W. Roth.*

E. Azzarello: Über die Gegenwart von Borsäure in echten Weinen Siziliens (Gaz. chim. ital. 1906, **36**, II, 575—587.) — Zur Borsäurebestimmung wurden 500 ccm des betreffenden Weines — untersucht wurden 84 Proben verschiedener sizilianischer Weine — mit etwas überschüssiger Kalilauge unter 40—50 mm Druck destilliert, der von Alkohol befreite Rückstand in der Platinschale auf dem Wasserbade verdampft, der verkohlte Trockenrückstand mit verdünnter Schwefelsäure angefeuchtet, 3—4-mal mit siedendem Wasser aufgenommen, die saure Flüssigkeit neutralisiert, in der Platinschale zur Trockene verdampft und dann nach Castellana (Z. 1907, **13**, 654) auf Borsäure geprüft. Verf. empfiehlt diese Prüfung so auszuführen, daß man das Gemisch von Äthylsulfat und der zu prüfenden Substanz in einen Kolben bringt, durch den Leuchtgas streicht, das beim Austritt durch einen Bunsen-Brenner geführt wird. Die Flammengrünfärbung zeigt dann noch $^1/_{10}$ mg Borsäure an. Zur Bestätigung wurde die Flamme noch stets im Spektroskop geprüft. In sämtlichen Weinen ließ sich Borsäure nachweisen, die am reichlichsten in Trauben auftrat, die von Tonböden stammten. Quantitative Borsäurebestimmungen nach der Methode von A. Gautier — Bestimmung des Bors als Kaliumborfluorid in je 1500 ccm Wein (vergl. Gautier, Analyse des vins, Paris 1891, S. 124) — ergaben, daß von sechs Weinen vier aus Trauben von Sandböden 0,0191—0,0289 ‰, zwei aus Trauben von Tonböden 0,0391 bezw. 0,041 ‰ Borsäure enthielten. *W. Roth.*

F. Rossi und **F. Scurti:** Über die Reduktion von Nitraten in Mosten und Weinen. (Gaz. chim. ital. 1906, **36**, II, 632—635.) — Zum Nachweis eines Wasserzusatzes zum Wein ist wohl zuerst von Egger (Zeitschr. analyt. Chem. 1885, **24**, 620) die Prüfung auf Salpetersäure empfohlen worden. Dagegen ist der Einwand erhoben worden, daß im Traubenmost vorhandene Nitrate während des Gärungsprozesses verschwinden könnten. Versuche mit Weinen und Mosten unter den verschiedensten Bedingungen ergaben nach Zusatz von Nitraten nach der Gärung stets den unveränderten Salpeterstickstoff. Ein Denitrifikationsvorgang ließ sich in gut verschlossenen Traubenmosten weder bei langsamer, noch bei rasch verlaufender Gärung, noch bei längerem Aufbewahren überhaupt beobachten. Man wird daher den Vorschlag von Egger einer Prüfung unterziehen können, ihn allerdings kaum bei Weinen zur Untersuchung benutzen, die schlecht aufbewahrt oder bereits in beginnender Zersetzung sind. *W. Roth.*

J. Pastureau: Über die Bildung von Methylacetol (Acetylmethylcarbinol) bei Oxydationsgärungen des Weines. (Journ. Pharm. Chim. 1908, [6] **27**, 10—12.) — Verf. hat seine früheren Versuche zur Bestimmung des bei der Gärung entstehenden Methylacetols fortgesetzt (Z. 1906, **11**, 550). Rotweinproben von bestimmter Zusammensetzung wurden der Gärung mittels Mycoderma vini und Mycoderma aceti unterworfen. Vor der Gärung wurden die Wein-

destillate auf ihre Einwirkung gegen alkalische Kupferlösung und ammoniakalische Silberlösung in der Kälte geprüft. Nach der Gärung enthielten alle Proben Methylacetol und zwar in Mengen von 0,3—0,5 g im Liter. Die qualitative Prüfung geschah durch Destillation des neutralisierten Weines und Prüfung des Destillats mit den oben genannten Reagenzien und mit Phenylhydrazinacetat, womit Methylacetol ein bei 243° schmelzendes Osazon bildet. Die quantitative Bestimmung erfolgt nach der Methode von Kling mit denselben Reagenzien. 4 Atome Silber entsprechen 1 Molekül Methylacetol. Dabei entsteht nicht, wie Verf. früher angenommen hatte, Diacetyl, sondern nach den neueren Untersuchungen von Kling 2 Moleküle Essigsäure. Da Methylacetol aus Butylglycol durch oxydierende Bakterien entsteht, so glaubt Verf. die Entstehung dieses Körpers im Wein auf den darin nach den Untersuchungen von Henninger vorhandenen Isobutylglycol zurückführen zu müssen. Die Konstitution des Methylacetols entspricht etwa der Formel $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *A. Behre.*

J. A. Cordier: Das Spritzige der Weißweine. (Weinbau und Weinhandel 1907, **25**, 234). — Die Gärung der Moste aus der Champagne wird ebenso wie die der Moste aus der Umgegend von Paris und aus den Ardennen durch eine einzige Hefenart bewirkt. Diese vergährt Glykose leicht, aber Fruktose schwer, sodaß der Wein noch eine längere Fruktosegärung durchmachen muß, der er dann seine Spritzigkeit verdankt. Die Weine aus dem Süden Frankreichs werden durch 10 bis 12 Hefenarten vergoren. Das leichte Zähewerden der Weine aus der Champagne läßt sich dadurch erklären, daß dort als einziger Gärungserreger ein Hefepilz fungiert, welcher Fruktose langsam und schwer vergärt. *A. Behre.*

M. Cercelet: Der Böckser der Weine. (Weinbau und Weinhandel 1907, **25**, 234.) — Zur Entfernung des Geschmackes nach Schwefelwasserstoff in Weinen wird die Abscheidung dieses Gases mit einer genau berechneten Menge Kupfervitriol oder Überleiten des Weines über blanke Kupferplatten empfohlen. Solche Verfahren sind jedoch nur sofort nach dem Auftreten der Krankheit anwendbar. *A. Behre.*

Enrico Pantanelli: Weinbereitung mit Disulfit und dem Reinferment Lambrusco. (Staz. sperim. agrar. ital. 1906, **39**, 543—589.). — Aus Trauben von Lambrusca bei Modena bereitete der Verf. Lambruscowein und züchtete in ihm Reinfermente und -hefen. Die mit diesen bei Gegenwart von Bisulfit vergorenen Weine erwiesen sich gegenüber spontan vergorenen Weinen als reicher an Alkohol, an nicht flüchtigen Säuren, an Extrakt und Tannin sowie ärmer an flüchtigen Säuren, Ditartrat und Glycerin. Die meisten Abweichungen, der höhere Alkoholgehalt etc., erklären sich aus der größeren Reinheit der Gärung, der Abwesenheit fremder Organismen, die leicht Säuregärungen etc. bewirken. Die größere Menge des Extraktes führt Verf. darauf zurück, daß Pektinstoffe und organische Calciumverbindungen sich bei Gegenwart von schwefliger Säure leicht lösen; ebenso wird durch die schweflige Säure das Tannin gegen Oxydation geschützt. Verf. gibt schließlich ein Verfahren zur Bereitung von Lambruscowein mit einer an Kaliummonosulfit $KHSO_3$ gewöhnten Weinhefe an. *W. Roth.*

T. Laborde: Die schweflige Säure und das Schwefeln der Weine. (Weinbau und Weinhandel 1907, **25**, 234.) — Nur die Anwendung flüssiger schwefliger Säure gestattet, dem Weine eine ganz bestimmte Menge schwefliger Säure einzuverleiben. Letztere wird vollständig vom Weine absorbiert, sodaß man nicht im geringsten von den Schwefligsäuredämpfen belästigt wird. *A. Behre.*

H. Mastbaum: Gesetzgebung verschiedener Länder über das Schwefeln der Weine. (Chem.-Ztg. 1908, **32**, 427—429.) — Anknüpfend an den

bekannten Fall der Beanstandung portugischer und französischer Weine in Rio de Janeiro als gesundheitsschädlich hat Verf. Erörterungen über die Gesetzgebung verschiedener Staaten, betreffend die Verwendung von schwefliger Säure oder deren Salzen bei der Kellerbehandlung, angestellt. Brasilien ist das einzige Land, das den Zusatz von schwefliger Säure verbot und als gesundheitsschädlich erklärte. Keine besondere Bestimmung über die Verwendung der schwefligen Säure enthält das Gesetz in Argentinien; allgemein und ohne Beschränkung gestattet ist die schweflige Säure in Australien, Deutschland, Luxemburg, Österreich und Portugal. Grenzen und zwar 200 mg für gesamte schweflige Säure und 20 mg für freie schweflige Säure setzen Belgien, Italien und Portorico; Frankreich läßt 350 mg gebundene und 20 mg freie schweflige Säure, Rumänien 8 mg gebundene schweflige Säure zu, verbietet aber die Verwendung des Natrium- und Calciumsalzes. Ganz verschiedenartig regeln die einzelnen Kantone der Schweiz und die einzelnen nordamerikanischen Unions-Staaten diese Frage. Übrigens hat Brasilien seinen Standpunkt nunmehr geändert und erklärt jetzt 350 mg schweflige Säure im Liter Wein noch für zulässig.

A. Behre.

J. Weiwers: Ausländische Weinpulver und Weinessenzen zur Herstellung von Kunstweinen. (Weinbau und Weinhandel 1907, **25**, 217.) — Verf. berichtet über Weinfälschungsmittel, die von Italien in das Zollinland eingeführt werden, teils gevulverte Kräuter (Erbe in pulvere), teils Flüssigkeiten (Estratti Erbe, Aroma di vino). Rotweinpulver bestehen aus getrockneten und zerkleinerten Färberflechten, Pulver für Muskatwein aus einem Gemenge von getrockneten Hollunderblüten und Weinsteinsäure, Aroma di vino aus einer wässerigen Lösung von Weinsteinsäure. Zwei Gebrauchsanweisungen erläutern die Herstellung von Kunstwein mit solchen Mitteln.

A. Behre.

Ergebnisse der amtlichen Weinstatistik. Berichtsjahr 1906/1907. Teil I. Weinstatistische Untersuchungen. (Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1908, **29**, 1—63.) — In der Einleitung berichtet A. Günther über die Beratungen der fünften Jahresversammlung der Kommission für die amtliche Weinstatistik, die am 3. und 4. Oktober 1907 unter dem Vorsitz des Präsidenten des Kaiserlichen Gesundheitsamtes in Konstanz stattfand. Als Kommissar der Reichsverwaltung nahm daran teil der vortragende Rat im Reichsamt des Innern, Freiherr von Stein, als Kommissar der badischen Regierung Geh. Oberregierungsrat Straub, vom Gesundheitsamt Direktor Dr. Kerp, ferner die Vertreter von Preußen: Dr. von der Heide und Dr. Krömer-Geisenheim; Bayern: Professor Dr. Paul-München, Professor Dr. Halenke-Speyer und Dr. Omeis-Würzburg; Sachsen: Professor Dr. Renk-Dresden; Württemberg: Professor Dr. Meißner-Weinsberg und Professor Dr. Windisch-Hohenheim; Baden: Dr. Looß-Augustenberg; Hessen: Professor Dr. Mayrhofer-Mainz und Professor Dr. Weller-Darmstadt; Elsaß-Lothringen: Professor Dr. Kulisch-Colmar. — Die Mitteilungen der einzelnen Berichterstatter stellten verhältnismäßig befriedigende Ernteergebnisse in Aussicht; später haben sich aber durch das Auftreten der Blattfallkrankheit in vielen Teilen des deutschen Weingebiets große Schäden herausgestellt, die nur eine geringe Weinernte verursachten. Von Kulisch war beobachtet worden, daß gegen Peronospora die Kupferbehandlung durch Schwefeln unterstützt wird und daß bei der Bekämpfung des Oidium die Kupferbehandlung die Wirkung des Schwefelns erhöht. Es wurde angeregt, diese Wechselwirkung auch in anderen Weinbaugebieten zu studieren. Für die nächsten Untersuchungen wurde empfohlen, möglichst oft die einzelnen Bestandteile der Weinasche quantitativ zu bestimmen, ebenso Stickstoff, Phosphor und Eiweißgehalt zu ermitteln. von der Heide berichtet, daß die Untersuchungen von Mosten von peronosporaerkrankten Reben einen Einfluß der Krankheit auf die Beschaffenheit der Moste und den Geschmack

[Fortsetzung S. 612.]

A. Weißweine

Weinbaubaubezirk	Zahl der untersuchten Weine	Spezifisches Gewicht	Alkohol	Extrakt (nach Abzug des 0,1 g übersteigenden Zuckergehaltes) Gesamt	nach Abzug der nichtflüchtigen Säuren	nach Abzug der freien Säuren	Mineralbestandteile
			g in 100 ccm				
Preußen: Rheingau	1	0,9966	8,21	2,48	1,84	1,80	0,295
Preußen: Rheintal unterhalb des Rheingaues	14	0,9929—1,0002	5,51—10,00	2,03—3,30	1,45—2,75	1,43—2,68	0,179—0,299
Preußen: Moselgebiet	6	9,9920—1,0002	6,79—10,32	2,02—2,82	1,51—1,69	1,44—1,67	0,169—0,206
Preußen: Nahegebiet	2	0,9947—0,9955	6,47— 8,77	2,36—2,52	1,86—1,88	1,82—1,83	0,175—0,181
Bayern: Unterfranken und Aschaffenburg	27	0,9943—1,0009	5,51—10,74	2,03—3,25	1,44—2,84	1,34—2,76	0,180—0,322
Bayern: Pfalz	27	0,9941—1,0019	4,53— 9,63	2,00—3,27	1,01—2,39	0,97—2,34	0,155—0,385
Württemberg	11	0,9938—1,0006	5,20— 8,91	1,79—2,89	1,02—1,87	0,95—1,79	0,16 —0,32
Baden: Seebezirk	4	0,9935—0,9986	7,07—10,32	2,02—2,45	1,44—1,71	1,39—1,68	0,188—0,267
Baden: Markgräflerland	7	0,9937—0,9956	7,16— 9,34	1,79—2,27	1,34—1,65	1,30—1,61	0,195—0,236
Baden: Tuniberg und Kaiserstuhl	6	0,9946—0,9994	4,90—10,46	1,77—2,43	1,22—1,87	1,15—1,82	0,185—0,276
Baden: Breisgau	2	0,9997—1,0004	5,62— 5,80	2,28—2,41	1,23—1,30	1,20—1,26	0,268—0,276
Baden: Ortenau	8	0,9945—0,9992	6,01— 9,58	1,74—2,94	1,15—2,25	1,08—2,18	0,183—0,377
Baden: Bergstraße	1	0,9974	8,56	2,65	1,86	1,82	0,286
Baden: Taubergrund	2	0,9976—0,9996	5,20— 6,86	2,04—2,17	1,60—1,62	1,50—1,52	0,234—0,259
Hessen: Gemeinden Auerbach, Bensheim, Heppenheim und Seeheim	22	0,9927—0,9978	7,33—11,49	1,88—2,69	1,32—2,00	1,23—1,91	0,179—0,381
Unterelsaß	17	0,9951—1,0015	4,92— 8,77	1,85—2,85	0,95—2,10	0,92—2,03	0,148—0,316

B. Rotweine.

Preußen. Rheintal unterhalb des Rheingaues	4	0,9933—0,9992	8,56— 9,56	2,38—3,37	1,74—2,93	1,69—2,87	0,176—0,352
Bayern. Unterfranken und Aschaffenburg	3	0,9983—1,0003	6,79— 7,80	2,43—3,25	1,94—2,75	1,68—2,68	0,312—0,354
Württemberg	9	0,9956—1,0008	5,08— 8,77	1,88—2,97	1,35—2,29	1,26—2,22	0,25 —0,39
Baden. Seebezirk	3	0,9980—1,0050	4,99— 8,86	2,87—3,02	1,80—2,20	1,75—2,16	0,314—0,338

C. Weißweine.

a) Aus dem Versuchskeller der landwirtschaftlichen Versuchsstation

Oberelsaß	16	0,9947—1,0007	5,49—10,56	1,97—3,65	1,37—3,21	1,29—3,08	0,163—0,363

b) Weine, erhoben bei privaten Besitzern des Landes und unter-

Oberelsaß	82	0,9922—0,9968	7,04—10,35	1,81—2,82	1,13—1,97	1,02—1,90	0,123—0,260
Unterelsaß	28	0,9920—0,9998	5,32— 9,56	1,70—2,60	1,12—1,73	1,04—1,68	0,133—0,252
Lothringen	7	0,9943—0,9989	6,53— 7,79	1,82—2,29	1,10—1,61	1,05—1,51	0,150—0,262

D. Rotweine.

Oberelsaß (a und b)	6	0,9958—0,9999	6,82— 8,89	2,16—2,85	1,74—2,52	1,64—2,44	0,221—0,36
Lothringen	3	0,9976—0,9987	7,00— 7,70	2,49—2,51	1,63—1,97	1,57—1,88	0,248—0,261

[1]) Bei 5 Weinen. [2]) Bei 2 Weinen. [3]) Bei 7 Weinen. [4]) Bei 16 Weinen. [5]) Bei 14 Weinen.

g 1906.

Freie Säure	Flüchtige Säure	Nichtflüchtige Säure	Weinsäure Gesamt-	Weinsäure Freie	Weinsäure an alkalische Erden gebunden	Weinstein	Milchsäure	Säurerest	Verhältnis von Glycerin zu Alkohol wie 100:
g in 100 ccm									
0,68	0,04	0,64	0,23	0,13	0,19	0,05	0,33	—	6,3
0.56–1,04	0,01—0,07	0,52—1,02	0.15—0,48	0 - 0,34	0.05—0,23	0,04—0,12	0,09—0,44	—	5,9— 9,9
0,57–1,15	0,02–0,16	0,49—1,13	0,17–0,44	0,05 - 0,25	0,06—0,12	0,04–0,10	0,04–0,33	—	4,7— 9,6
0,54-0,69	0,03—0,04	0,50–0,64	0,22–0,33	0,06—0,19	0,09—0,10	0,06–0,08	0,21–0,26	—	8,1—12,8
0,43–1,18	0,05—0,08	0,35–1,09	0,09 - 0,42	0—0,32	—	0,07—0,19	0,05–0,27	0,2 —0,9	7,8—10,9
0,52–1,25	0,02–0,08	0,46—1,20	0,09 - 0,39	0—0,21	—	0,15—0,36	0,07—0,48	0,36–0,98	6,0—11,0
0,60–1,10	0,03–0,07	0,55–1,02	0,18—0,35	0—0,19	0,07—0,14	0,07—0,21	0,03—0,18	0,40—0,75	5,8—10,2
0,59–0,97	0,03—0,07	0,54—0,92	0,18—0,29	0—0,03	0,01—0,19	0,05–0,23	0,08—0,41	0,39–0,79	—
0,43–0,81	0,04—0,05	0,38–0,77	0,16—0,23	0-0,03	0,02—0,16	0,03–0,19	0,07-0,26 [1])	0,30—0,64	—
0,61—1,04	0,04–0,10	0,50 - 0,99	0,14 - 0,25	0—0,01	0—0,19	0,07—0,19	0,11-0,21 [2])	0,43—0,88	—
1,02 1,21	0,02—0,03	0,98–1,18	0,41—0,44	0	—	—	—	0,78—0,86	—
0,55–0,99	0,03–0,08	0,45 - 0,95	0,11—0,41	0—0,05	0—0,09 [3])	0,04-0,21 [3])	0,07-0,34 [3])	0,40–0,75	—
0,83	0,04	0,79	0,22	0	0,11	0,14	0,11	0,67	—
0,52–0,67	0,08—0,08	0,42—0,57	0,19—0,19	0	0,05—0,10	0,15–0,18	0,24—0,26	0,32—0,47	—
0,51—0,88	0,05—0,08	0,42—0,78	0,12—0,22	0	0,02—0,04	0,15—0,28	0,10 - 0,47	0,35—0,67	6,1— 8,3
0,61–1,63	0,03—0,07	0,54—1,60	0,11—0,38	0—0,13	0—0,15 [4])	0,10 0,24 [4])	0,03_0,33 [4])	0,40—1,35	7,0—11,1
1906.									
0,38–0,70	0,04—0,08	0,28—0,65	0,17—0.22	0—0,10	0,06—0,08	0,6 —0,15	0,23–0,47	—	7,7— 9,1
0,56–0,63	0,06—0,06	0,48—0,55	0,12—0.15	0	—	0,14—0,19	0,23—0,25	0,41—0,49	9,5— 9,9
0,55–0,75	0,04—0,07	0,47—0.69	0,12—0,30	0—0,06	0—0,15	0,09—0,20	0,11—0,53	0,40—0,57	7,2—10,2
0,86–1,12	0,04—0,04	0,82—1,07	0,24—0,25	0	0—0,16	0,11—0,31	0,09—0,10	0,69—0,95	—
1907.									
untersucht zur Zeit des zweiten Ablassens als Jungweine.									
0,52–0,96	0,05—0,10	0,44—0,85	0,12—0,46	0—0,13	0—0,19	0,04—0,25	0,16—0,47	0,26—0,57	7,0-13,5 [5])
Jungweine kurz vor, bei oder nach dem ersten Ablassen.									
0,47–0,95	0,04—0,09	0,37—0,91	0,06—0,40	0—0,25	—	—	0,02–0,38	0,21—0,71	—
0,50—1,07	0,03 –0,08	0,41—1,03	0,13–0,47	0—0,32	—	--	0—0,36	0,26—0,76	—
0,61–1,12	0,03—0,08	0,52—1,06	0,19—0,40	0—0,17	—	—	0,05—0,29	0,30—0,80	—
1907.									
0,41–0,80	0,04—0,08	0,33—0,74	0,17—0,43	0—0,16	—	—	0,07–0,32	0,24—0,60	—
0,64–0,94	0,04—0,07	0,54–0,88	0,27—0,30	0—0,07	—	—	0,09—0,21	0,40—0,73	—

[Fortsetzung von S. 609.]
des fertigen Weines nicht erkennen ließen. Kulisch führt aus, eine Beeinflussung der Weinqualität sei bekannt, könne jedoch nur durch streng vergleichende Untersuchungen erkannt werden; Wein von kranken Stöcken wurde etwas stickstoffreicher befunden. — Zu der Frage, ob der Zusatz von chemischen Stoffen zur Beschleunigung der Gärung empfohlen werden könne, teilt Meißner mit, daß nach seinen Versuchen ein Zusatz von Gärmitteln zu Mosten nicht nötig und in manchen Fällen gärungshemmend ist. Bei der Umgärung von Weinen war bei einer Reihe von Weinen ein fördernder Einfluß des Chorammoniums beobachtet worden, bei anderen nicht. Kulisch berichtete, daß günstige Wirkungen von Ammoniumsalzen nur bei Heidelbeer- und Preißelbeermosten beoachtet worden sind, keine, oder selbst unter sonst günstigen Bedingungen nur sehr geringe Erfolge bei verdünnten Traubenmosten und Weinen. Die Kommission beschloß, die Frage der Verwendung von Ammoniumcarbonat besonders in Faßversuchen in allen Weinbaugebieten zu prüfen. — Auf Grund der im Gesundheitsamt, sowie der von Paul und von der Heide angestellten Untersuchungen zur Feststellung der Genauigkeit, mit der sich die Ergebnisse der Weinanalysen darstellen lassen, beschloß die Kommission, übereinstimmend in den amtlichen weinstatistischen Arbeiten, in Gutachten u. s. w. die nachstehende Anzahl von Dezimalstellen anzugeben: Spezifisches Gewicht 4, Alkohol 2, Extrakt 2, freie Säure 2, Milchsäure 2, flüchtige Säuren 2, nichflüchtige Säuren 2, Glycerin 1, Zucker 2, Gesamtweinsäure 2, freie Weinsäure 2, Weinstein 2, Weinsäure, an alkalische Erden gebunden 2, Extraktreste 2, Mineralbestandteile 3, Alkalität der Asche in ccm Normallauge 1, Alkohol-Glycerin-Verhältnis 1, Säurerest 2. — Zu der Frage, in welchen Mengen Kupfer und Arsen bei der Schädlingsbekämpfung auf die Traubenbeeren und in den Most und Wein gelangen, berichtet von der Heide über die Ergebnisse von Bespritzungsversuchen mit arsensaurem Blei:

100 g enthielten:	Trauben	Beeren	Rappen	Blätter	Most	Trester	Hefe (trocken)	Wein I	Wein II	Wein (geschönt)
Blei . . . . . mg	0,7	0,3	10,6	48	0,8	0,8-1,4	20,7	0,6	0,2	—
Arsen . . . . mg	0,3	0,2	7,1	16	0,3	0,6-0,7	12,9	0,2	0,1	0,05

Von 28 deutschen Naturweinen waren 15 arsenhaltig, Ausleseweine enthielten fast durchweg Arsen. Kerp teilte einige vorläufige Ergebnisse der vom Gesundheitsamt in Gemeinschaft mit der Biologischen Anstalt in Dahlem an Obstbäumen angestellten Bespritzungsversuche mit arsenhaltigen Brühen mit. Obgleich die Versuchszeit sehr reich an Regenfällen gewesen ist, konnte in einem Falle noch nach 27 Tagen 0,2 mg Arsen, auf 100 g Obst berechnet, aufgefunden werden. Zum Vergleich wurden die von Gautier und Clausmann (Z. 1904, 8, 561) in verschiedenen Lebensmitteln gefundenen Arsenmengen herangezogen und betont, daß ebenso wie dem Verfahren zur Konservierung frischer Früchte mit Blausäuregas (Z. 1902, 5, 469) auch der Verwendung von Arsenverbindungen gegenüber große Vorsicht am Platze sei. Die Kommission gelangt zu dem Schluß, daß zwar schwerwiegende Bedenken gegen die Einführung der Arsenverbindungen beständen, daß aber der Wunsch nach einer vorsichtigen und sorgfältigen Prüfung des Verfahrens nach einheitlichem Plan und unter Zuziehung von hygienischen Sachverständigen bestehe. — Beschlossen wurde ferner, in allen Weinbaugebieten vergleichende Untersuchungen über den Säurerückgang an gezuckerten und ungezuckerten Mosten und Weinen anzustellen.

Die Zahl der von den einzelnen Untersuchungsanstalten untersuchten Weine des Jahrgangs 1906 ist wegen der geringen Weinernte kleiner als früher; mangels geeigneten Materials konnten Berichte über das rheinhessische und das sächsische

Weinbaugebiet überhaupt nicht ausgegeben werden. Die Tabellen auf Seite 610 u. 611 enthalten die Höchst- und Mindestwerte der wichtigsten Bestandteile. Preußen: Die Weine sind als Mittelwerte anzusprechen; die vorgeschriebenen Grenzzahlen wurden von keinem Weine unterschritten; allgemeine Schlüsse auf die Zusammensetzung lassen sich bei der geringen Anzahl der untersuchten Weine nicht ziehen. — Bayern: a) Unterfranken und Aschaffenburg. Die Grenzzahlen sind bei keinem der Weine unterschritten; 4 Weine zeigten einen abnorm hohen Gehalt an freier Weinsäure (0,1 —0,319 %). Der bei einigen Weinen auffallend geringe Milchsäuregehalt soll wegen der Bedeutung ihrer Entstehung aus Äpfelsäure durch Bakterien für die Säureverminderung Gegenstand weiterer Untersuchungen werden. b) Pfalz. Eine Charakteristik auf Grund der Untersuchungen war nicht möglich, weil die Weine zum Teil Gemische von Kelterungsprodukten verschiedener Lagen in derselben Gemarkung oder sogar verschiedener Gemarkungen darstellen. — Württemberg: Die Grenzzahlen für die Extraktreste wurden von zwei Bodenseeweinen unterschritten. Von den 20 untersuchten Weinen sind an sechs Serienuntersuchungen zu verschiedenen Zeiten vor und nach dem 1., 2. oder 3. Abstich vorgenommen worden, bei denen sich besonders ein allmähliches Ansteigen und Wiederabnehmen des Milchsäuregehaltes zeigte. — In Elsaß-Lothringen ist der 1907er Wein durch hohen Alkoholgehalt gekennzeichnet und im allgemeinen ein kräftiger Mittelwein. Der Aschengehalt ist bei Weinen von trockenen Kalkböden sehr niedrig, in einem Falle liegt er unter dem Grenzwert. Die Extraktgehalte sind fast überall hoch; bei einem sehr sauren Wein aus dem Unterelsaß gehen die Extraktreste (0,95 und 0,92) erheblich unter die Minimalwerte herab. — Der Anhang enthält die Zusammenstellung über den Umfang des Weinverschnittgeschäftes im deutschen Zollgebiet im Kalenderjahr 1907. *G. Sonntag.*

Ergebnisse der amtlichen Weinstatistik. Berichtsjahr 1906/07. Teil II. Moststatistische Untersuchungen. (Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1908, **29**, 64—174.) — Aus den Berichten der beteiligten Untersuchungsstellen seien die nachstehenden Tabellen wiedergegeben:

Preußen. Die Ergebnisse der Untersuchungen von 145 Mosten sind kurz zusammengefasst folgende:

Oechsle-Grade	Rheingau	Rheintal unterhalb des Rheingaues	Mosel	Saar	Ahr (Rotweine)	Im ganzen	Freie Säure g in 100 ccm	Rheingau	Rheintal unterhalb des Rheingaues	Mosel	Saar	Ahr (Rotweine)	Im ganzen
bis 54,9	-	—	2	—	—	2	von 0,80 bis 0,99	4	—	—	—	3	7
von 55,0 bis 64,9	4	—	5	1	—	10	„ 1,00 „ 1,19	13	2	6	2	1	24
„ 65,0 „ 74,9	15	1	36	8	1	61	„ 1,20 „ 1,39	24	4	29	7	1	65
„ 75,0 „ 84,9	22	4	22	5	1	54	„ 1,40 „ 1,59	5	—	25	4	—	34
„ 85,0 „ 94,9	10	2	2	—	3	17	„ 1,60 „ 1,79	5	—	6	1	—	12
„ 95,0 u. mehr	—	—	1	—	—	1	„ 1,80 u. mehr	—	1	2	—	—	3
Zusammen	51	7	68	14	5	145		51	7	68	14	5	145

Bayern. Pfalz. Über die Grade Oechsle und den Gehalt an freier Säure gibt die nachstehende Tabelle eine Zusammenstellung:

Oechsle-Grade	Anzahl der Proben in absoluten Werten	Anzahl der Proben in Prozenten	Freie Säure g in 100 ccm	Anzahl der Proben in absoluten Werten	Anzahl der Proben in Prozenten
zwischen 50° und 60°	16	5,78	unter 0,6	1	0,36
„ 60° „ 70°	82	29,60	zwischen 0,6 und 0,8	61	22,03
„ 70° „ 80°	123	44,44	„ 0,8 „ 1,0	99	35,74
„ 80° „ 90°	41	14,77	„ 1,0 „ 1,5	113	40,79
„ 90° „ 100°	12	4,33	„ 1,5 „ 2,0	3	1,08
„ 100° „ 110°	3	1,08	über 2,0	0	0

Württemberg. Von den untersuchten 91 Mosten zeigten Oechsle-Grade zwischen 60° und 69° 5 Moste, zwischen 70° und 79° 33, zwischen 80° und 89° 46, zwischen 90° und 99° 7 Moste. Gesamtsäure enthielten zwischen 0,5 % und 0,59 % 1 Most, zwischen 0,6 % und 069 % 8, zwischen 0,7 % und 0,79 % 22, zwischen 0,8 % und 0,89 % 23, zwischen 0,9 % und 0,99 % 14, zwischen 1,0 % und 1,09 % 10, zwischen 1,1 % und 1,19 % 6, über 1,2 % 7 Moste.

Rheinhessen. Die 788 untersuchten Moste zeigen folgende Abstufungen in den Graden Oechsle und im Säuregehalt.

Oechsle-Grade	40–45	45–50	50–55	55–60	60–65	65–70	70–75	75–80	80–85	85–90
Anzahl der Proben:	1	4	12	51	140	169	156	116	84	37
oder in Prozenten:	0,1	0,5	1,5	6,5	17,8	21,4	19,8	14,7	10,6	4,7

7,9 % 50°–60° 74 % 60°–80°

Oechsle-Grade	90–95	95–100	100–105	105–110	120–125	130–135	135–140
Anzahl der Proben:	9	3	1	2	1	1	1
oder in Prozenten:	1,1	0,4	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1

Freie Säure ‰	5-6	6-7	7-8	8-9	9-10	10-11	11-12	12-13	13-14	14-15	15-16	16-17	17-18	18-19
Anzahl der Proben:	3	46	99	102	123	140	106	72	47	26	13	7	3	1
oder in Prozenten:	0,4	5,8	12,5	12,9	15,6	17,8	13,4	9,1	5,9	3,3	1,6	0,9	0,4	0,1

72,3 % der Moste enthielten 7 ‰ bis 12 ‰ freie Säure.

Für die Oechsle-Grade und den Gehalt an freier Säure wurden bei den Mosten des Jahrganges 1907 im deutschen Weinbaugebiete folgende Schwankungen gefunden:

	Weinbaugebiet	Zahl der Moste	Grade Oechsle	Freie Säure g in 100 ccm
Preußen	Rheingau	51	63,0—94,0	0,96—1,77
	Rheintal unterhalb des Rheingaues	7	68,0—86,0	1,08—1,95
	Mosel	68	52,4—98,7	1,14—1,86
	Saar	14	60,0—79,0	1,088-1,763
	Ahr	5	71,6—88,0	0,87—1,295
Bayern	Unterfranken und Aschaffenburg	35	68,1—96,0	0,54—1,15
	Pfalz	277	55,8—106,4	0,46—1,75
Württemberg		91	65,0—96,6	0,54—1,38
Baden	Seebezirk	8	62,0—83,0	0,78—1,45
	Markgräflerbezirk	30	67,0—95,0	0,49—1,87
	Breisgau mit Tuniberg	18	58,0—88,0	0,69—1,40
	Kaiserstuhl	21	61,0-88,0	0,42—1,26

	Weinbaugebiet	Zahl der Moste	Grade Oechsle	Freie Säure g in 100 mm
Baden	Mittel-Baden	26	52,0—86,0	0,64—1,80
	Ortenau	31	53,0—114,0	0,46—1,40
	Mosbach und Taubergrund	15	64,0—85,0	0,59—1,40
	Bergstraße	7	69,0—96,0	0,66—1,00
Hessen	Rheinhessen	788	45,0—139,8	0,56—1,82
	Bergstraße	155	66,0—97,0	0,63—1,29
	Neckartal	6	70,0—78,0	0,99—1,25
	Odenwald	37	70,0—87,0	0,85—1,08
Elsaß-Lothringen	Oberelsaß	181	54,0—106,8	0,34—1,37
	Unterelsaß	78	59,5—95,0	0,46—1,57
	Lothringen	19	60,5-82,2	0,72—1,31

Als Anhang ist die Statistik über die Weinmosternte im Jahre 1907 aus den „Vierteljahrsheften zur Statistik des Deutschen Reiches 1908“, Heft 1 und 2 beigegeben. *G. Sonntag.*

O. Lecomte: Persische Weine; die Weine von Chiraz. (Journ. Pharm. Chim. 1907, [6] **26**, 450—451.) — Chiraz, die Hauptstadt von Farsistan, ist am Persischen Golf gelegen. Die Ergebnisse der Untersuchungen des Verf.'s von Weinen aus jener Gegend sind in nachstehender Tabelle wiedergegeben:

Bestandteile	Wein von Chiraz (Jahrgang 1892)	Wein von Khaller (Jahrgang 1900)	Wein von Chiraz (Jahrgang 1905)	Bestandteile	Wein von Chiraz (Jahrgang 1892)	Wein von Khaller (Jahrgang 1900)	Wein von Chiraz (Jahrgang 1905)
Spezifisches Gewicht (15°)	0,9900	0,9905	0,9920	Freie Weinsäure	0,13	0,16	0,22
Alkohol	15,5	15,1	15,0	Gesamtsäure	3,28	3,01	3,92
Extrakt	22,20	19,0	22,20	Flüchtige Säure	3,03	2,74	3,67
Polarisation	0	0	0	Fixe Säure	0,25	0,27	0,25
Invertzucker	1,60	3,10	5,55	Glycerin	6,68	6,61	6,74
Sulfate (K_2SO_4)	0,23	0,29	0,28	Gerbsäure	0,57	0,69	0,65
Chloride (NaCl)	0,09	0,11	0,11	Alkohol : Extrakt	6,3	7,1	6,8
Weinstein	1,38	1,27	1,42	Säure + Alkohol	18,78	18,11	18,92

G. Guérin: Über die Bestimmung der Acidität der Weine und der Summe von Alkohol und Säure. (Journ. Pharm. Chim. 1908, [6] **27**, 237.) — Verf. führte, um seine Methode der Säurebestimmung im Wein (**Z.** 1908, **15**, 754) mit der Alkohol-Säure-Regel von A. Gautier in Einklang zu bringen, zahlreiche vergleichende Bestimmungen in reinen Weinen von bekannter Herkunft und guten Handelsweinen aus. Es ergab sich, daß bei der Arbeitsweise des Verf.'s die Zahl 11,4 der von A. Gautier ermittelten Zahl 12,5 entspricht; für die Weine von Aramon ist das Verhältnis 10,6 : 11,5. Das angewandte Verfahren der Säurebestimmung ist daher jedesmal anzugeben. *J. Clement.*

Ch. Blarez: Über das Wässern von Wein. Neue Regeln für den Nachweis und das Abschätzen desselben. (Annal. chim. analyt. 1908, **13**, 47—50.) — A. Gautier hat zur Beurteilung des Weines einen Grenzwert bestimmt, welcher sich aus der Summe von Alkohol und Säure ergibt. Verf. benutzt dagegen die gebundene Säure, deren Wert, als H_2SO_4 ausgedrückt, eine bestimmte Korrektur erfährt. Desgleichen ist bei sauren Weinen der Alkoholgehalt um $^1/_{10}$ der flüchtigen Säuren zu erhöhen. Folgende neuen Regeln werden aufgestellt: 1. Alkoholgehalt + gebundene Säure gibt ein Minimum, welches im Verhältnis zum Alkohol steht. 2. Der Faktor, welchen man durch Division der gebundenen Säuren in den Alkoholgehalt erhält, stellt ein Maximum dar. Beide Werte sind abhängig vom Ursprung des Weines. Verf. hat dementsprechend für drei Weingruppen verschiedener Herkunft die Zahlen bestimmt und zeigt deren Anwendung zur Schätzung der Wässerung an einigen Beispielen. *G. Heuser.*

G. Austerwell und **P. Pacottet:** Esterbestimmung im Wein. (Chem.-Ztg. 1908, **32**, 112—113.) — Verff. destillieren den Wein nach der Neutralisation im Vakuum und in einem zu diesem Zwecke konstruierten Apparate, der im wesentlichen aus einem inneren und einem äußeren Kolben besteht. Der äußere Kolben enthält Äther oder Bromäthyl und wird auf einem Wasserbade erhitzt; der innere Kolben ist mit einem Kühler, einer Vorlage und schließlich mit der Saugpumpe verbunden. Einige Zahlen der Verff. beweisen die gute Wirkung des Apparates. Verff. fanden, daß, wenn man $^1/_4$ des Weines im Vakuum abdestilliert, das weitere Destillat keine verseifbaren Produkte mehr enthält. Im Destillat sind fast keine Aldehyde enthalten. *A. Behre.*

M. Koebner: Zur Bestimmung des Gerbstoffs in Weißweinen. (Chem.-Ztg. 1908, **32**, 77.) — In einem Schüttelcylinder werden 10 ccm Wein nacheinander mit 10 ccm 10%-iger Weinsäurelösung, 3 Tropfen 10%-iger Eisenchloridlösung, überschüssigem Ammoniak und so viel Wasser versetzt, daß das ganze 50 ccm beträgt. Als Vergleichslösung dient eine Lösung von 1 g bei 100° getrocknetem Tannin und 50 g konz. Salzsäure zu 1000 ccm, von denen 1, 2, 3 oder mehr Kubikzentimeter ebenso wie der Wein behandelt werden. Die Färbungen der Flüssigkeiten werden verglichen. Verf. empfiehlt möglichst hellfarbige Lösungen zu verwenden. *A. Behre.*

G. Guerin: Polarimetrische Prüfung der Rotweine; Bestimmung der reduzierenden Zucker, welche sie enthalten können. (Journ. Pharm. Chim. 1908, [6] **27**, 57—58.) — Zur polarimetrischen Prüfung werden 60 ccm Wein mit 30 ccm einer 10%-igen Merkuriacetatlösung sorgfältig gemischt und nach zweistündigem Absitzenlassen filtriert. Das Filtrat wird im Polarimeter von Laurent im 300 mm-Rohr untersucht. Zur Bestimmung des reduzierenden Zuckers werden 4 g Merkuriacetat im Mörser zerrieben und dazu allmählich 100 ccm Wein bis zur Lösung des Quecksilbersalzes gegeben. Nach einigen Minuten wird filtriert, überschüssiges Zinkpulver hinzugefügt, durchgeschüttelt und wiederum filtriert. Dadurch wird das gelöste Quecksilber gefällt und die Flüssigkeit neutralisiert. Dann bringt man in einen Erlemeyer-Kolben von 150 ccm Inhalt 5 ccm Kupferlösung (nach Pasteur), von der jeder ccm 0,005 g Glykose entspricht, fügt 5 ccm Kalilauge und 50 ccm destilliertes Wasser hinzu und erhitzt. In die kochende Flüssigkeit läßt man aus einer Mohr'schen Bürette in kleinen Mengen den wie oben entfärbten Wein hinzufließen, bis die Blaufärbung zu verschwinden beginnt. Aus der Formel $x = \frac{0,025 \times 1,000}{n}$ erhält man den Gehalt an reduzierendem Zucker in einem Liter, wobei n die verbrauchten Kubikzentimeter Wein bei 5 ccm Kupferlösung bedeutet. Die Kupferlösung muß mit einer 0,5%-igen Glykose eingestellt werden. *A. Behre.*

L. Vandam: Nachweis der Fluorverbindungen im Wein. (Bull. du Service de surveillance de la fabr. et du commerce des denrées aliment. 1907, August; auch Ann. chim. analyt. 1907, **12**, 466—468.) — Zur Bestimmung von Fluorverbindungen in Südweinen mit Alkoholgehalten von 15 % und darunter wendet Verf. das von ihm verbesserte Verfahren von Blarez (Bull. Soc. Pharm., Bordeaux, November 1904) an. 200 ccm Wein werden mit einigen Tropfen 20%-iger Natriumsulfatlösung versetzt und dazu in der Kälte unter Umrühren 10 ccm einer 10%-igen Bariumacetatlösung gefügt. Nach zwölfstündigem Stehenlassen erhält man direkt oder nach dem Aufkochen eine klare Flüssigkeit, die man von dem Niederschlag abdekantiert oder warm filtriert. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, mit destilliertem Wasser nachgewaschen, bei 100—110° getrocknet und im Platintiegel verascht. Man fügt dann 1 bis 2 Tropfen Wasser und konzentrierte Schwefelsäure hinzu, legt einen Gummiring auf den Rand des Tiegels und darauf ein mit Paraffin überzogenes Uhrglas, auf dem Zeichnungen vorher angebracht sind. Der Tiegel wird auf dem Wasserbade erhitzt, indem man auf die konkave Fläche des Uhrglases etwas kaltes Wasser gibt, um das Schmelzen des Paraffins zu verhindern. Letzteres kann auch durch einen vom Verf. konstruierten und näher beschriebenen Apparat erreicht werden. Die Reaktion ist nach einer halben Stunde beendet. Es wird nun das Paraffin abgeschmolzen. Durch Vergleichsproben mit bestimmten Fluorsalzmengen kann man den Fluorgehalt des untersuchten Weines annähernd bestimmen. 10 mg Fluor im Liter lassen sich auf diese Weise noch nachweisen. Man muß sich aber durch einen blinden Versuch überzeugen, daß das verwendete Filter kein Fluor enthält. Die Ätzung des Glases wird dann schwer erkennbar, wenn nur geringe Spuren von Fluor vorhanden sind. Man braucht dann nur auf das kalte Glas zu hauchen, um die Schrift auf dem Uhrglase deutlicher hervortreten zu lassen. *A. Behre.*

Giovanni Salomone: Einige neue Reaktionen des Abrastols. (Giorn. Farm. Chim. 1906, **55**, 481—485.) — Auch verdünnte Abrastollösungen nehmen mit gelber rauchender Salpetersäure vom spez. Gew. 1,48 eine beständige rubinrote Färbung an, die in Äther und Chloroform unlöslich ist und erst nach einigen Stunden, bei Alkalizusatz allerdings sogleich, in ein schwaches Gelb übergeht. Diese Farbenreaktion wurde noch bei einer Lösung 1 : 300000, allerdings erst nach einigen Minuten, zumal beim Erwärmen auf 40—50° beobachtet. Dieselbe Reaktion wie Salpetersäure gab, jedoch nicht so gut, eine Lösung von saurem Bleinitrat oder von Salpeterschwefelsäure. Bei Zusatz von einem kleinen Natriumhyposulfitkrystall (weniger schön bei Zusatz einer wässerigen Hyposulfitlösung) verwandelt sich die Rotfärbung unter Schwefelabscheidung und Entwickelung von schwefliger Säure in Blau-, dann Violett-, Hellgrün- und Gelbfärbung; die letztere wird durch Alkali wieder in Tiefrot verändert. Die mit Salpetersäure gefärbte Abrastollösung wird durch Natriumsulfit (Kryställchen oder in Lösung) sofort gelb; mit Zinnchlorür (fest oder in Lösung) liefert die rote Flüssigkeit bei Zusatz von einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd- oder Ammoniumpersulfatlösung einen rotvioletten Fleck an der Berührungsstelle der beiden Lösungen, der sich beim Schütteln durch die ganze Flüssigkeit verbreitet und in seiner Färbung durch etwas Schwefelsäure verstärkt wird. — Zum Nachweis von Abrastol im Wein werden 25—50 ccm desselben mit 15—30 ccm Amylalkohol und einigen Tropfen Ammoniak gemischt, die alkoholische Schicht abgehoben, filtriert, eingedampft, der Rückstand mit 1—2 ccm Wasser aufgenommen und bei 40—50° mit 2—4 Tropfen des Reagens erhitzt. Man kann auch zum Nachweis des Abrastols den Extraktionsrückstand mit Amylalkohol mit etwas Natrium- oder Kaliummetall schmelzen, das gebildete Alkalisulfid in Wasser lösen und mit Nitroprussidnatriumlösung prüfen. Durch diese Reaktion unterscheidet sich Abrastol von dem ihm sonst ähnlichen β-Naphthol. *W. Roth.*

Methode Goldenberg 1907 zur Bestimmung von Weinsäure in Weinhefe, Weinstein und anderen weinsäurehaltigen Rohmaterialien. (Zeitschr. analyt. Chem. 1908, **47**, 57—59.) — Die frühere Methode Goldenberg aus dem Jahre 1898, die zu Differenzen führen konnte, ist durch eine Neubearbeitung einer Verbesserung unterzogen worden. 6 g Rohmaterial mit einem Gehalt von mehr als 45 % Totalsäure oder 12 g mit einem Gehalt von weniger als 45 % Totalsäure werden mit 18 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,10 10 Minuten lang digeriert, in einem Maßkolben auf 200 ccm aufgefüllt und nach dem Umschütteln filtriert. 100 ccm des Filtrats werden in einem Becherglase von 300 ccm Inhalt mit 10 ccm Kaliumcarbonatlösung (660 g wasserfreies Salz im Liter) 20 Minuten hindurch gekocht und in einem 200 ccm-Kolben bis zur Marke aufgefüllt; nach dem Filtrieren werden 100 ccm des Filtrats auf 15 ccm eingedampft und noch heiß unter Umrühren mit 3,5 ccm Eisessig versetzt. Man setzt das Umrühren noch 5 Minuten fort und gibt dann nach 10 Minuten 100 ccm 95 %-igen Alkohol hinzu. Nach weiteren 10 Minuten kann der Niederschlag abfiltriert und nach der amtlichen Weinvorschrift weiterbehandelt werden. Die zum Titrieren verwendete Lauge muß unter Verwendung von Lackmus als Indikator auf chemisch reinen Weinstein eingestellt werden. Als Korrektur für das Volumen des Rohmaterials beim Auffüllen auf 200 ccm wird für Rohmaterial unter 45 % Säure 0,80 %, für solches von 45—60 % 0,30 % und für solches von 60—70 % 0,20 % vom erhaltenen Resultat abgezogen. Bei mehr als 70 %-igem Rohmaterial bleibt das Resultat unverändert. *A. Behre.*

R. R. Tatlock und **R. T. Thomson:** Blei in Weinstein, Wein- und Citronensäure. (Analyst 1908, **33**, 173—178.) — Nach den an etwa 100 Proben verschiedener Herkunft von den Verff. vorgenommenen Untersuchungen ist im Weinstein stets Blei in geringen Mengen vorhanden; sie fanden 0,0005—0,041 %, im Mittel 0,005 %. Desgleichen in 50 Proben Weinsäure 0,0005—0,012 % und in 10 Proben Citronensäure ungefähr dieselbe Menge Blei. Nach dem Ergebnis dieser Untersuchungen schlagen die Verff. vor, die von MacFadden auf Grund von nur 17 Untersuchungen aufgestellte höchste Grenze der Zulässigkeit für den Bleigehalt dieser Substanzen von 0,002 % auf 0,005 % zu erhöhen. Dies kann um so leichter geschehen, als bisher noch kein Fall von Bleivergiftung mit Weinstein des Handels bekannt geworden ist. Für die Bestimmung des Bleies in den genannten Stoffen empfehlen die Verff. das colorimetrische Verfahren mit Schwefelammonium in alkalischer Lösung bei Gegenwart von etwas Cyankalium. Hierzu werden 10 g Weinstein in 50 ccm Wasser und 40 ccm ²/₁ N.-Ammoniaklösung gelöst, zu 100 ccm aufgefüllt und durch ein trockenes Filter filtriert. Bei Weinsäure werden 10 g in 81 ccm ²/₁ N.-Ammoniaklösung und 9 ccm Wasser, bei Citronensäure 10 g in 85 ccm Ammoniak und 5 ccm Wasser gelöst und dann zu 100 ccm aufgefüllt. Zu 50 ccm des Filtrates werden 0,1 g Cyankalium und 1 ccm einer farblosen starken Schwefelammoniumlösung gegeben; die Färbung wird in der gewohnten Weise mit einer Bleilösung von bekanntem Gehalt verglichen. Die Verff. haben beobachtet, daß einige Weinsteinproben bereits für sich in der alkalischen Lösung eine bräunliche Färbung zeigten, die auf organische Substanz zurückzuführen war; es gelang nicht, diesen Übelstand zu vermeiden, weshalb es notwendig ist, die Stärke dieser Färbung durch Vergleich mit Bleisalzlösung von bekanntem Gehalte zu ermitteln und die so festgestellte Korrektur an dem Resultat in Abzug zu bringen. Um gleichartige Farbentöne zu erhalten, ist es auch erforderlich, daß der Vergleichslösung etwas Weinstein zugesetzt wird. Die in 50 ccm der Vergleichslösung wie auch der zu untersuchenden Lösung enthaltene Bleimenge soll 0,2 mg nicht übersteigen; nach Zusatz des Schwefelammoniums darf kein Blei mehr zugesetzt werden. Andere Metalle wie Kupfer, Zinn und Eisen beeinflussen die Bleireaktion nur, wenn sie in größeren Mengen vorhanden

sind, dagegen verhält sich Wismut ganz ähnlich wie das Blei gegen Schwefelammonium. Zur Bestimmung des Wismuts dient dessen Verhalten gegen Jodkalium: Man löst 5 g Wein- oder Citronensäure in 50 ccm Wasser oder 5 g Weinstein in 27 ccm N.-Salzsäure und 23 ccm Wasser, gibt hierauf 1 g Jodkalium hinzu und filtriert. Dabei gibt selbst 0,1 mg Wismut eine lebhafte Gelbfärbung und der Gehalt an Wismut kann leicht colorimetrisch durch Vergleich mit Wismutnitratlösungen von bekanntem Gehalt bestimmt werden, die vorher mit Wein- oder Citronensäure versetzt wurden. Der ermittelte Wismutgehalt wird von dem Bleigehalte abgezogen. *C. A. Neufeld.*

T. Burnazzi: Das Kasein als Klärmittel des Weines. (L'Industria del Latte 3, Nr. 16; Chem.-Ztg. 1906, **30**, Rep. 100.)

A. Beneschovsky: Einige Bemerkungen über die Analyse des weinsauren Kalkes nach der Methode Salzsäure-Goldenberg. (Zeitschr. landw. Versuchsw. Österreich 1907, **10**, 604—606.)

Konservierungsmittel.

H. W. Wiley: Einfluß von Nahrungsmittel-Konservierungsmitteln und künstlichen Farbstoffen auf die Verdauung und Gesundheit. IV. Benzoesäure und Benzoate. (U. S. Departm. of Agric., Bur. Chemistry Bull. 84. IV. Teil. Washington 1908. 252 Seiten.) — Die vorliegende Abhandlung bringt eine weitere Fortsetzung der Arbeiten des Verf.'s über Konservierungsmittel (**Z.** 1904, **8**, 714; 1907, **13**, 297; 1908, **15**, 494) und beschreibt eingehend die Untersuchungen, die nach dem gleichen Plane wie die früheren ausgeführt worden sind. Aus den Ergebnissen sei nachstehendes hervorgehoben: In den verabreichten Gaben von 1—2,5 g Benzoesäure oder Natriumbenzoat (als Benzoesäure berechnet) pro Tag verursachten diese Mittel bei der Mehrzahl der Versuchspersonen Krankheitserscheinungen (Brechneigung, Kopfschmerz, Magenbeschwerden, Schwächegefühl), die allgemein zu einer Verminderung des Körpergewichtes führten, wobei wesentliche Unterschiede zwischen der freien Säure und ihrem Salz nicht hervortraten. Die eingeführte Benzoesäure wird, zum Teil in Form von Hippursäure, als körperfremd vom Organismus mit dem Harn ausgeschieden und ladet also den Ausscheidungsorganen unnötige Mehrarbeit auf. Auf Grund seiner Beobachtungen über die von der Benzoesäure bewirkten Störungen des Stoffwechsels und der Verdauung und die Vermehrung der mikroskopischen Harnkörperchen kommt Verf. zu der Schlußfolgerung, daß in rein gesundheitlichem Interesse Benzoesäure und Natriumbenzoat bei der Herstellung von Nahrungsmitteln auszuschließen sind. *G. Sonntag.*

George Steiger: Die Bestimmung geringer Mengen von Fluor. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1908, **30**, 219—225.) — Das Verfahren beruht darauf, daß die Gegenwart von Fluor einen bleichenden Einfluß auf die bei der Oxydation einer Titanlösung mit Wasserstoffsuperoxyd hervorgerufene gelbe Farbe ausübt. Seine Ausführung geschieht folgendermaßen: Von Gesteinen, die nur einige Zehntel Prozent Fluor enthalten, werden 2 g fein gemahlenen Pulvers mit der 4—5-fachen Gewichtsmenge eines Natrium-Kaliumcarbonat-Gemisches geschmolzen. Bei kieselsäurearmen Gesteinen fügt man noch Kieselsäure hinzu, von welcher 50% zugegen sein müssen. Zur Beseitigung des Aluminiums und der Hauptmenge der Kieselsäure erwärmt man den wässerigen Auszug der Schmelze mit Ammoniumcarbonat 15—20 Minuten lang auf dem Wasserbade, läßt dann eine Stunde lang abkühlen und filtriert. Das Filtrat wird auf 25—30 ccm eingeengt und dann nochmals filtriert, weil es für die colorimetrische Bestimmung notwendig ist, eine völlig klare Lösung zu haben. Nach dieser Behandlung ist die Lösung frei von Aluminium und enthält nicht mehr als 25 mg Kieselsäure. Man bringt sie jetzt in einen 100 ccm-Meßkolben, neutralisiert möglichst genau mit Schwefelsäure und schüttelt durch, um die überschüssige Kohlensäure zu entfernen; hierauf wird ein Überschuß von Schwefelsäure zugegeben. Letzteres darf

erst geschehen, wenn die Kohlensäure entwichen ist, weil sonst Fluor mitgerissen wird. Bei hohem Fluorgehalt wird nur ein nicht mehr als 2—3 mg enthaltender, aliquoter Teil der Lösung genommen. Jetzt gibt man 20 ccm einer Normal-Titanlösung, von welcher 1 ccm 0,0001 g TiO_2 enthält, und 2—3 ccm Wasserstoffsuperoxyd hinzu und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Die Lösung ist jetzt für den colorimetrischen Vergleich fertig. Die Vergleichslösung stellt man her, indem man 20 ccm der Normal-Titanlösung mit 2—3 ccm Wasserstoffsuperoxyd auf 100 ccm verdünnt. Die Lösung, welche das Fluor enthält, zeigt eine hellere Färbung als die andere, was auf die bleichende Wirkung des Fluors zurückzuführen ist. Die Größe der letzteren ist nicht direkt proportional der Menge des vorhandenen Fluors; diese Menge wird mit Hilfe einer vom Verf. konstruierten Kurve ermittelt, welche er seiner Abhandlung beigefügt hat. Zum Vergleich der Lösungen ist ein Colorimeter zu verwenden, welches größere Fehler als 2—3 % ausschließt. Mit diesem Verfahren sollen sich Spuren von Fluor, die nicht mehr als einige Hundertstel Prozent betragen, leicht bestimmen lassen. Die Normal-Titanlösung wird hergestellt, indem eine größere Menge Kalium-Titanfluorid in Wasser gelöst und mit einem großen Überschuß an Schwefelsäure versetzt wird: die Lösung wird eingedampft bis Schwefeltrioxyddämpfe entweichen, dann abgekühlt und mit Wasser verdünnt, worauf der Vorgang noch einmal wiederholt wird. Nachdem so das Fluor entfernt ist, wird die Lösung stark mit Wasser verdünnt und ihr Gehalt an Titan durch Fällung mit Ammoniak als Oxyd durch Wägung direkt bestimmt. Hierauf wird durch Verdünnung die Lösung auf einen Gehalt von 0,0001 g TiO_2 in 1 ccm gebracht, außerdem werden ihr 3 % Schwefelsäure zugesetzt. Versuche über den Einfluß anderer Salze auf die Ergebnisse dieser Methode zeigten, daß letztere durch große Mengen von Natriumsalzen um ein Geringes zu hoch ausfallen; die Differenz kann aber vernachlässigt werden. Kieselsäure bis zu 0,1 % hat nur geringen Einfluß, durch Fällung mit Ammoniumcarbonat kann sie übrigens zum größten Teil beseitigt werden. Aluminium hat selbst in geringen Mengen einen starken Einfluß auf die Bleichung, es wird aber durch die Behandlung mit Ammoniumcarbonat vollständig entfernt. Phosphorsäure verhält sich wie Fluor in bezug auf die Bleichung, kann aber in den gewöhnlich vorkommenden geringen Mengen vernachlässigt werden. Eisen verhindert die Bleichung, wird aber durch den Prozeß selbst entfernt. *C. A. Neufeld.*

Gesetze, Gesetz-Entwürfe, Verordnungen u. s. w., Gerichts-Entscheidungen.

Fleisch, Fleischwaren und diätetische Nährmittel.

Deutsches Reich. Bekanntmachung des Reichskanzlers, betr. gesundheitsschädliche und täuschende Zusätze zu Fleisch und dessen Zubereitungen. Vom 4. Juli 1908. (R.-G.-Bl. S. 470; Veröffentl. d. Kaiserl. Gesundh.-Amt. 1908, **32**, 843.)

Auf Grund der Bestimmungen im § 21 des Gesetzes, betr. die Schlachtvieh- und Fleischbeschau, vom 3. Juni 1900 (R. G.-Bl. S. 547)[1]) hat der Bundesrat beschlossen, den nachstehenden Abänderungen der Bekanntmachung vom 18. Februar 1902 (R.-G.-Bl. S. 48)[2]) mit der Maßgabe zuzustimmen, daß die Änderungen am 1. August 1908 in Kraft treten.

a) Im ersten Absatz ist hinter dem Worte „Formaldehyd" einzuschalten: und solche Stoffe, die bei ihrer Verwendung Formaldehyd abgeben,

b) Der zweite Absatz erhält folgende Fassung:

Dasselbe gilt für Farbstoffe jeder Art, jedoch unbeschadet ihrer Verwendung zur Gelbfärbung der Margarine und der Hüllen derjenigen Wurstarten, bei denen die Gelbfärbung herkömmlich und als künstliche ohne weiteres erkennbar ist, sofern diese Verwendung nicht anderen Vorschriften zuwiderläuft. *K. v. Buchka.*

Deutsches Reich. Bekanntmachung des Reichkanzlers, betr. das Gesetz über die Schlachtvieh- und Fleischbeschau vom 3. Juni 1900. Vom 4. Juli 1908. (R.-G.-Bl. S. 471; Veröffentl. d. Kaiserl. Gesundh.-Amt. 1908, **32**, 843.)

1) Diese Zeitschrift 1900, **3**, 584.
2) Diese Zeitschrift 1902, **5**, 338.

Auf Grund der Bestimmungen im § 12 Abs. 2, § 15 des Gesetzes, betr. die Schlachtvieh- und Fleischbeschau, vom 3. Juni 1900 (R.-G.-Bl. S. 547) hat der Bundesrat beschlossen, der nachstehenden Abänderung der Bekanntmachung vom 10. Juli 1902 (R.-G.-Bl. S. 242)[1]) mit der Maßgabe zuzustimmen, daß die Änderung am 1. August 1908 in Kraft tritt.

Hinter No. 2 ist als No. 2a einzufügen:

Bei der Einfuhr von frischem Fleische dürfen die Organe und sonstigen Körperteile, auf die sich die Untersuchung zu erstrecken hat, nicht angeschnitten sein, bei der Einfuhr von zubereitetem Fleische die der Untersuchung zu unterziehenden Lymphdrüsen nicht fehlen oder angeschnitten sein, jedoch darf in die Mittelfelldrüsen und in das Herzfleisch je ein Schnitt gelegt sein. *K. v. Buchka.*

Deutsches Reich. Bekanntmachung des Reichskanzlers, betr. die Gebühren für die Untersuchung des in das Zollinland eingehenden Fleisches. Vom 4. Juli 1908. (Zentralbl. f. d. D. R. S. 255; Veröffentl. d. Kaiserl. Gesundh.-Amt. 1908, **32**, 822.)

Auf Grund des § 22 No. 3 des Gesetzes, betr. die Schlachtvieh- und Fleischbeschau, vom 3. Juni 1900 (R.-G.-Bl. S. 547) hat der Bundesrat beschlossen, den nachstehenden Abänderungen der Bekanntmachung vom 12. Juli 1902 (Zentralbl. f. d. D. R. S. 238)[1]) mit der Maßgabe zuzustimmen, daß die Änderungen am 1. August 1908 in Kraft treten.

a) Dem Abs. 1 des § 6 ist folgende Fassung zu geben:

Für die biologische oder chemische Untersuchung von zubereitetem Fleische auf das Vorhandensein von Pferdefleisch (§ 16 der Anl. a, § 14 Abs. 2 unter a der Ausführungsbestimmungen D) wird, wenn der Verdacht durch die Untersuchung bestätigt wird, eine Gebühr von 0,15 M. für jedes Kilogramm der Sendung erhoben. Unter der gleichen Bedingung ist

1. für die Untersuchung von Schinken in Postsendungen bis zu 3 Stück, von anderen Postsendungen zubereiteten Fleisches im Gewicht bis zu 2 kg, von Speck und von Därmen, sowie von Sendungen, die nachweislich als Umzugsgut von Ansiedlern und Arbeitern eingeführt werden, desgleichen von frischem Fleische auf die Anwesenheit der im § 5 No. 3 der Ausführungsbestimmungen D genannten Stoffe (§ 14 Abs. 2 unter b, § 13 Abs 2 der Ausführungsbestimmungen D),
2. für die chemische Untersuchung von zubereitetem Fette bei Postsendungen und bei Warenproben im Gewichte bis zu 2 kg, ferner bei Sendungen, die nachweislich als Umzugsgut von Ansiedlern und Arbeitern eingeführt werden (§ 15 Abs. 4 der Ausführungsbestimmungen D),

eine Gebühr von 0,05 M. für jedes Kilogramm der Sendung zu entrichten.

b) Der Abs. 2 des § 6 erhält folgende Fassung:

Die Mindestgebühr beträgt bei der Untersuchung auf das Vorhandensein von Pferdefleisch 15 M., bei den übrigen im Abs. 1 unter No. 1 und 2 bezeichneten Untersuchungen 2,50 M. für jede Sendung.

c) Dem § 6 der Gebührenordnung wird folgender dritter Absatz beigefügt:

Für die in Abs. 1 unter Nr. 2 bezeichneten Fettsendungen werden im Falle der Gebührenerhebung nach vorstehenden Vorschriften die regelmäßigen Gebühren nach § 5 nicht erhoben.

d) Im § 8 Abs. 1 ist in der hinter dem Worte „wird" beginnenden Klammer das Zitat: § 12 Abs. 6 zu ersetzen durch § 12 Abs. 4. *K. v. Buchka.*

Deutsches Reich. Bekanntmachung des Reichskanzlers, betr. Abänderung der Fleischbeschauordnung. Vom 6. Juli 1908. (Zentralbl. f. d. D. R. S. 260; Veröffentl. d. Kaiserl. Gesundh.-Amt. 1908, **32**, 822.)

Der Bundesrat hat beschlossen, den nachstehenden Abänderungen der Fleischbeschau-Zollordnung vom 5. Februar 1903 (Zentralbl. f. d. D. R. S. 32)[2]) mit der Maßgabe zuzustimmen, daß die Änderungen am 1. August 1908 in Kraft treten.

a) Im § 1 No. 3 ist unter b hinzuzufügen:
„und solche Stoffe, die bei ihrer Verwendung Formaldehyd abgeben";

b) im § 1 No. 3 unter h sind die Worte:
„und zum Färben der Wursthüllen"
zu streichen;

c) im § 1 No. 4 sind hinter dem Worte „Körperteilen" einzuschalten die Worte:
„ferner in bezug auf die Unversehrtheit";

d) dem § 1 ist als neue No. 7 hinzuzufügen:
„Zubereitetes Fleisch, das in bezug auf das Vorhandensein und die Unversehrtheit der Lymphdrüsen der Vorschrift im § 7 Abs. 3 der Ausführungsbestimmungen D nicht entspricht." *K. v. Buchka.*

Preußen. Allgemeine Ministerialverfügung, betr. Ausführung des Fleischbeschaugesetzes. Vom 13. April 1908. (Veröffentl. d. Kaiserl. Gesundh.-Amt. 1908, **32**, 620.)

---

[1]) Diese Zeitschrift 1902, **5**, 894.
[2]) Veröff. d. Kaiserl. Gesundh.-Amt. 1903, **27**, 175.

Zur weiteren Ausführung des Fleischbeschaugesetzes, insbesondere zur Beseitigung von Zweifeln und Verschiedenheiten bei der Handhabung der Vorschriften für die Einfuhr und Untersuchung ausländischen Fleisches, ordnen wir folgendes an:

1. Gepökelte Schweineschwarten (Haut vom Schwein) und Rinderpansen (Vormagen vom Rind) sind nach § 4 des Fleischbeschaugesetzes und § 1 der Ausführungsbestimmungen D als Fleisch anzusehen. Gemäß den Vorschriften in § 12 Ziff. 2 des Fleischbeschaugesetzes dürfen sie zur Einfuhr aus dem Auslande nicht zugelassen werden, weil sich ihre Unschädlichkeit für die menschliche Gesundheit in zuverlässiger Weise bei der Einfuhr nicht feststellen läßt.

Dasselbe gilt für gekochte Schweineschwarten.

2. Die Einfuhr des Fettgewebes der Bauchhöhle von Schweinen, das zwar gleichzeitig mit den Tierkörpern, denen es entnommen ist, aber nicht im natürlichen Zusammenhange mit diesen vorgelegt wird, ist unzulässig, auch wenn das Fett gesalzen ist. Als frisches Fleisch darf es nicht eingeführt werden, weil die Einfuhr frischen Fleisches nur in ganzen Tierkörpern gestattet ist (§ 6 der Ausführungsbestimmungen D, als zubereitetes Fleisch (Pökelfleisch) ist solches Fettgewebe aber deshalb von der Einfuhr ausgeschlossen, weil es nach den vom Kaiserlichen Gesundheitsamte vorgenommenen Versuchen unter gewöhnlichen Umständen durch Pökelung nicht so hergerichtet werden kann, daß es die Eigenschaften frischen Fleisches im wesentlichen verloren hat (§ 3 Abs. 1 der Ausführungsbestimmungen D).

3. Bei der Untersuchung des in ganzen Tierkörpern zur Einfuhr kommenden frischen Fleisches ist das Ausschneiden der Eingeweide tunlichst von den untersuchenden Tierärzten selbst vorzunehmen. Soweit hierzu eine Hilfskraft herangezogen werden muß, ist die Tätigkeit dieser Hilfskraft bei der Herausnahme der Eingeweide von dem Tierarzt zu überwachen.

4. Bei einer Beschaustelle ist wiederholt die Erfahrung gemacht worden, daß Fette wegen äußerer Mängel (Fäulnis, Verschimmelung u.s.w.) zu beanstanden waren, obwohl die mittels Stechbohrers vom Spund aus entnommenen Proben einen Beanstandungsgrund nicht ergeben hatten. Die Mängel wurden erst nach Öffnung der Behälter durch Abheben des Deckels oder des Bodens festgestellt, wobei sich ergab, daß die Packstücke verschieden gelagerte Fäulnisherde u.s w. aufwiesen.

Die Vorfälle zeigen die Notwendigkeit einer umfassenden äußeren Prüfung der Fette. Es wird darauf zu halten sein, daß künftig nach Möglichkeit wenigstens bei einem Teile der Stichproben von Fettsendungen die Behälter vollständig geöffnet werden. Bei verdächtigen Fetten hat dies regelmäßig zu geschehen.

5. Bei Durchführung der tierärztlichen Untersuchung des ausländischen Fleisches wird vielfach von den bakteriologischen und chemischen Einrichtungen der Beschaustellen nicht genügend Gebrauch gemacht. Die häufigere Vornahme bakteriologischer Untersuchungen ist zur Gewinnung von Erfahrungen über die Beschaffenheit des ausländischen Fleisches erwünscht. Es wird dafür zu sorgen sein, daß Nährböden für bakteriologische Untersuchungen stets in gebrauchsfähigem Zustande vorhanden sind.

6. Bei der gewöhnlichen gewerbsmäßigen Herrichtung von Schinken befinden sich an diesen in der Regel die Schamdrüsen. Sie liegen im oberflächlichen Fettgewebe und sind durch einen Einschnitt in das Unterhautfettgewebe in der Verlängerung der Gesäßschambeinfuge zu finden. Die Schamdrüsen gehören mithin zu den durch Anschneiden leicht erreichbaren Lymphdrüsen und sind gemäß § 14 Abs. 1 zu c der Anweisung für die tierärztliche Untersuchung (Anlage a der Ausführungsbestimmungen D) bei den aus dem Auslande zur Einfuhr kommenden Schinken regelmäßig zu untersuchen.

7. Die Freigabe von Sendungen, die einer chemischen Untersuchung unterzogen worden sind, darf, soweit Untersuchung und Abfertigung der Sendungen nicht in einer Hand liegen, erst auf Grund der vorgeschriebenen schriftlichen Benachrichtigung über das Untersuchungsergebnis erfolgen (vergl. ersten und zweiten Abschnitt der Anweisung für die chemische Untersuchung von Fleisch und Fetten, Anlage d der Ausführungsbestimmungen D, unter „Schlußbericht"). Auf telephonische Mitteilung des Untersuchungsergebnisses kann zwar mit der Abstempelung der Sendungen begonnen werden; eine Freigabe ist jedoch nur auf Grund der schriftlichen Benachrichtigung zulässig.

8. Bei den Anschreibungen in den Beschaubüchern ist zwischen Beanstandungen wegen Tuberkulose der Lunge oder der Leber und Beanstandungen wegen Tuberkulose der Bronchialdrüsen oder der Portaldrüsen zu unterscheiden, damit aus dem Beschaubuche ersehen werden kann, ob der Fall des § 18 Abs. 1 zu I C c der Ausführungsbestimmungen D vorgelegen hat oder nicht. Es darf also beispielsweise in Fällen, in denen wegen Tuberkulose der Bronchialdrüsen nur die Lunge eines Tierkörpers zu beanstanden war, die Eintragung in das Beschaubuch nicht unter der Bezeichnung „Tuberkulose der Lunge" erfolgen, sondern es muß zum Ausdruck gebracht werden, daß die Tuberkulose auf die Bronchialdrüsen beschränkt war.

---

[1]) Veröffentl. des Kaiserl. Gesundh.-Amt. 1907, **31**, 227.

9. Bereits durch den Runderlaß vom 10. Januar v. J. (I Ge 6550 M. f. L., M 8839 M. d. g. A., III 21158 F. M., IIb 163 M. f. H.)[1] ist darauf hingewiesen worden, daß die Tätigkeit der bei der Untersuchung des ausländischen Fleisches verwendeten Trichinenschauer von den Tierärzten der Beschaustellen zu überwachen sei. Die Kontrolle ist auch in der Weise auszuüben, daß den Trichinenschauern von Zeit zu Zeit ohne ihr Wissen trichinenhaltige Proben vorgelegt werden. Trichinöses Fleisch ist im Bedarfsfalle von der Abteilung III des Hygienischen Instituts der Tierärztlichen Hochschule in Berlin NW., Luisenstraße 56, zu beziehen.

Die Beschaustellen sind mit der erforderlichen Anweisung zu versehen, zu welchem Zwecke die nötige Anzahl von Abdrücken dieses Erlasses beigefügt ist.

An die Herren Regierungspräsidenten und den Herrn Polizeipräsidenten in Berlin.

K. v. Buchka.

Preußen. Allgemeine Ministerial-Verfügung, betr. Untersuchung des ausländischen Fleisches. Vom 6. März 1908. (Veröffentl. d. Kaiserl. Gesundh.-Amt. 1908, **32**, 555—556.)

Die Ausführungsbestimmungen D nebst Anlagen a, b, c und d zum Fleischbeschaugesetze sind durch Beschluß des Bundesrats in mehreren Punkten abgeändert und in ihrer jetzigen Fassung durch die Bekanntmachung des Herrn Reichskanzlers vom 22. Februar d. J. (Zentral-Bl. f. d. D. R. No. 10 Bl. 59/103) neu veröffentlicht worden[1].

In den beigefügten Abdrücken dieser Bekanntmachung sind die Änderungen, die am 1. April d. J. in Kraft treten, durch den Druck hervorgehoben worden. Mit Rücksicht auf die große Zahl der Änderungen wird von ihrer Anführung und weiteren Erläuterung hier abgesehen. Den Beschaustellen (einschließlich der chemischen Untersuchungsstellen) ist aber eine sorgfältige Durcharbeitung der neuen Bestimmungen besonders zur Pflicht zu machen, damit Verstöße gegen die Untersuchungsvorschriften vermieden werden.

Ergänzend wird folgendes bemerkt:

1. Nach § 3 Abs. 2 der Ausführungsbestimmungen und § 13 Abs. 2 der Anweisung für die tierärztliche Untersuchung (Anlage a) soll fortan in zweifelhaften Fällen bei der Prüfung von Fleisch auf genügende Durchpökelung der Kochsalzgehalt des Fleisches festgestellt werden. Vorbehaltlich besonderer Anordnungen für einzelne Beschaustellen bestimmen wir hierdurch, daß diese Feststellung im allgemeinen von den Tierärzten der Beschaustellen vorzunehmen ist. Bei denjenigen Beschaustellen, bei denen staatliche chemische Laboratorien vorhanden sind, können letztere mit der Prüfung beauftragt werden.

2. Im § 5 der Ausführungsbestimmungen sind unter No. 3h die Worte „und zum Färben der Wursthüllen" gestrichen worden, da Würste aus dem Auslande nicht eingeführt werden dürfen. Hierdurch wird ein Anlaß zu der irrigen Auffassung beseitigt, als ob Därme zur Verwendung als Wursthüllen in gefärbtem Zustande eingeführt werden dürften.

3. Im § 14 der Ausführungsbestimmungen ist der bisherige Abs. 2 in Wegfall gekommen; die Prüfung von Därmen hat nach den Vorschriften in Abs. 1 a. a. O. zu erfolgen.

4. Nach § 14 Abs. 2 zu a der Ausführungsbestimmungen und § 16 Abs. 2 der Anweisung für die tierärztliche Untersuchung (Anlage a) ist künftig beim Vorliegen des Verdachtes verbotswidriger Einfuhr von Einhuferfleisch die biologische Untersuchung auszuführen. Das bei § 16 der genannten Anweisung näher beschriebene Verfahren beruht auf der Ausfällung des Pferdefleischeiweißes durch ein spezifisches Serum. Es ist nicht anwendbar, wenn aus dem verdächtigen Fleische infolge besonderer Art der Zubereitung, die das Eiweiß unlöslich macht (z. B. Kochen oder scharfes Räuchern). Eiweiß nicht ausgezogen werden kann. In solchen Fällen muß, wie bisher, zum Nachweis des Pferdefleisches die chemische Untersuchung angewendet werden. Sie ist nach den abgeänderten Vorschriften unter I des ersten Abschnittes der Anweisung für die chemische Untersuchung (Anlage d) auszuführen. Das Verfahren, das auf der Bestimmung des Glykogens beruht, ist bei dieser Untersuchung in Wegfall gekommen.

Da Untersuchungen auf Pferdefleisch nach den bisherigen Erfahrungen verhältnismäßig selten auszuführen sind, sollen die biologischen Untersuchungen auf bestimmte Beschaustellen beschränkt werden. Die übrigen Stellen haben vorkommendenfalls Proben des verdächtigen Fleisches an die zur Untersuchung befugte Beschaustelle zu übersenden.

Vorbehaltlich späterer Änderungen bestimmen wir hierdurch, daß die biologischen Untersuchungen auszuführen sind:

a) bei der Beschaustelle in Königsberg für die Beschaustellen in Königsberg, Memel, Eydtkuhnen, Tilsit, Prostken, Danzig und Thorn,

b) bei der Beschaustelle in Berlin für die Beschaustellen in Berlin, Magdeburg, Halle und Erfurt,

c) bei der Beschaustelle in Stettin für die Beschaustelle daselbst,

d) bei der Beschaustelle in Breslau für die Beschaustelle in Breslau, Myslowitz, Kattowitz, Ratibor, Posen und Bromberg,

---

[1]) Diese Zeitschrift 1908, **15**, 547.

e) bei der Beschaustelle in Altona für die Beschaustellen in Altona, Flensburg, Kiel. Rendsburg und Geestemünde,

f) bei der Beschaustelle in Bentheim für die Beschaustellen in Bentheim, Emden, Weener und Münster,

g) bei der Beschaustelle in Borken für die Beschaustellen in Borken und Bocholt,

h) bei der Beschaustelle in Duisburg-Ruhrort für die Beschaustellen in Duisburg Ruhrort, Crefeld, Duisburg, Emmerich, Essen, Goch, Kaldenkirchen, Dortmund und Lippstadt,

i) bei der Beschaustelle in Cöln für die Beschaustellen in Cöln, Düsseldorf, Elberfeld, Dalheim, Aachen und Düren,

k) bei der Beschaustelle in Frankfurt a. M. für die Beschaustellen in Frankfurt a. M., Coblenz und St. Johann-Saarbrücken.

Nur die zur Ausführung der Untersuchungen vorstehend bestimmten Beschaustellen sind mit den erforderlichen Stoffen und Geräten gemäß § 5 Abs. 1 No. 4 der Anweisung für die tierärztliche Untersuchung (Anlage a) auszurüsten.

Wir machen hierbei darauf aufmerksam, daß vor einiger Zeit bei einer Beschaustelle der Versuch gemacht worden ist, Pferdedärme unter der Bezeichnung als Rinderdärme einzuführen.

Die Beschaustellen werden auf ähnliche Vorkommnisse ihr besonderes Augenmerk zu richten haben.

5. Soweit sich in den vorhandenen Beschaubüchern die nach dem neuen Beschaubuchmuster vorgeschriebenen Angaben ohne große Erschwerung der Übersichtlichkeit unterbringen lassen, sind die alten Bestände zu verbrauchen. Im übrigen sind vom 1. April d. J. ab neue Beschaubücher anzulegen.

Wir ersuchen, die Beschaustellen hiernach unverzüglich mit den erforderlichen Weisungen zu versehen, zu welchem Zweck wir auch Abdrücke dieser Verfügung in der nötigen Zahl beifügen.

An die Herren Regierungspräsidenten sowie den Herrn Polizeipräsidenten in Berlin.

K. v. Buchka.

Preußen. Allgemeine Ministerial-Verfügung, betr. gesundheitsschädliche und täuschende Zusätze zu Fleisch und dessen Zubereitungen. Vom 21. Juli 1908. (Veröffentl. d. Kaiserl. Gesundh.-Amt. 1908, **32**, 982.)

Eure etc. werden hiermit auf die Bekanntmachung des Herrn Reichskanzlers vom 4. Juli 1908 (R. G.-Bl. S. 470) hingewiesen, wonach durch Beschluß des Bundesrates die Bekanntmachung, betr. gesundheitsschädliche und täuschende Zusätze zu Fleisch und dessen Zubereitungen, vom 18. Februar 1902 (R.-G.-Bl. S. 48) in folgenden Punkten Abänderungen erfahren hat:

a) Im ersten Absatz ist hinter dem Worte „Formaldehyd" eingeschaltet: „und solche Stoffe, die bei ihrer Verwendung Formaldehyd abgeben".

b) Der zweite Absatz wird durch folgenden Satz ersetzt: „dasselbe gilt für Farbstoffe jeder Art, jedoch unbeschadet ihrer Verwendung zur Gelbfärbung der Margarine und der Hüllen derjenigen Wurstarten, bei denen die Gelbfärbung herkömmlich und als künstliche ohne weiteres erkennbar ist, sofern diese Verwendung nicht anderen Vorschriften zuwiderläuft".

Der Zusatz zu a bezweckt für den gesamten Geltungsbereich des § 21 des Fleischbeschaugesetzes, also auch für den inländischen Verkehr, die Übereinstimmung mit dem durch die Bekanntmachung des Herrn Reichskanzlers vom 22. Februar d. J. (Zentralbl. f. d. D. R. S. 59, 103) abgeänderten § 5 Abs. 3 unter b der vom Bundesrate zum Fleischbeschaugesetz erlassenen Ausführungsbestimmungen D (über die Untersuchung des in den Zollämtern eingehenden Fleisches) herbeizuführen. Der Zusatz bringt im übrigen nur einen Grundsatz ausdrücklich zur Geltung, der auch bisher schon bei sinngemäßer Auslegung der abgeänderten Bekanntmachung Anwendung gefunden hat (vgl. den Runderlaß vom 1. Dezember 1904 — M. f. L. I Ga 9733 II. Ang., M. d. g. A. M 9142, M. d. J. IIa 8903, M. f. H. IIb 10214 —, betr. das Fleischkonservierungsmittel Carin — Hexamethylentetramin —).

Zu der Änderung zu b hat die Erwägung geleitet, daß durch das bisher allgemein zugelassene Färben der Wursthüllen namentlich mit roter Farbe, vielfach eine Täuschung über die mangelhafte Beschaffenheit der Würste hervorgerufen wird. Künftig wird deshalb nur noch die, soviel bekannt, besonders in einigen süddeutschen Gebieten übliche und beliebte Gelbfärbung der Wursthüllen zugelassen sein, bei der Täuschungen der gedachten Art nicht zu befürchten sind. Alle anderen Arten von Wursthüllenfärbung, namentlich die Rotfärbung, sind fortan selbst dann verboten, wenn nicht gesundheitsschädliche Farben verwendet werden.

Als Zeitpunkt des Inkrafttretens der Änderungen ist der 1. August d. J. festgesetzt. Eure etc. wollen daher unverzüglich die Ihnen unterstellten Polizeibehörden und Nahrungsmittel-Untersuchungsämter mit den erforderlichen Weisungen versehen.

An sämtliche Herren Regierungspräsidenten und den Herrn Polizeipräsidenten in Berlin.

K. v. Buchka.

Schluß der Redaktion am 8. November 1908.

Für die Redaktion verantwortlich: Professor Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck der Kgl. Univ.-Druckerei von H. Stürtz in Würzburg.

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 11. 1. Dezember 1908. 16. Band.

Über den Nachweis der sogenannten Aufschließungsverfahren des Kakaos.

Von

K. Farnsteiner.

Mitteilung aus dem Staatlichen Hygienischen Institut zu Hamburg.

[Eingegangen am 27. September 1908.]

Bei der Fabrikation der Kakaopulver des Handels spielt die sog. Aufschließung des Kakaos, der man einen günstigen Einfluß auf die Suspensionsfähigkeit und andere Eigenschaften des Erzeugnisses zuschreibt, eine wichtige Rolle. Die zahlreichen, für diesen Zweck angewendeten oder versuchten Verfahren lassen sich für die vorliegenden Erörterungen in drei Hauptgruppen trennen, über die folgendes bemerkt sei:

Das am weitesten verbreitete Verfahren besteht in dem Zusatz von Carbonaten des Kaliums, Natriums und Magnesiums, die in geeigneter Form in bestimmten Stadien der Fabrikation dem Erzeugnis beigemengt werden und dann bei höherer Temperatur ihre Wirkung auf die Kakaosubstanz ausüben. Der Typus dieser Verfahren ist das holländische, bei welchem hauptsächlich Kaliumcarbonat zur Verwendung gelangt. Auch Gemische der genannten Carbonate werden in manchen Fabriken zur Aufschließung benutzt.

An Stelle der nichtflüchtigen Carbonate finden in Deutschland hier und da Ammoniumcarbonat oder Ammoniakflüssigkeit Anwendung; man erwartet von diesen Mitteln eine ähnliche Wirkung und zieht sie den nichtflüchtigen Carbonaten vor, weil man ihre teilweise Entfernung aus dem Erzeugnis infolge der weiteren Behandlung desselben erwartet (deutsches Verfahren).

Endlich sind noch Verfahren bekannt geworden, welche das Ziel unter Ausschluß von Chemikalienzusätzen durch mechanische und physikalische Behandlung zu erreichen suchen, z. B. durch Einwirkung von Wasserdampf unter hohem Druck, Befeuchten mit Wasser und Trocknen unter 100° C u. s. w.

Von den drei genannten Systemen werden nicht selten mehrere vereinigt, so wird z. B. Kaliumcarbonat gleichzeitig mit Ammoniak oder Magnesiumcarbonat verwendet. Die zur Behandlung dienenden Mengen der Chemikalien sind so erheblich, daß sie sich dem chemischen Nachweise nicht entziehen können; so werden bei dem holländischen Verfahren $1^1/_2$ bis 2 oder höchstens 3 Teile Kaliumcarbonat auf je 100 Teile des fertigen, entfetteten Kakaos verarbeitet. Ausführliche Angaben über diesen Punkt enthält das bekannte Werk von Zipperer[1]).

[1]) Dr. Paul Zipperer, Die Schokoladen-Fabrikation, II. Aufl. Berlin. Verlag von M. Krayn, 1901.

Zum Nachweise der bei der Fabrikation zugesetzten nichtflüchtigen Carbonate hat man schon seit langer Zeit die Bestimmung der Alkalität des löslichen Anteils der Asche verwertet, eine zollamtliche Anleitung[1]) hat dieses Verfahren zum Range eines amtlichen erhoben. Trotzdem sind meines Wissens systematische Untersuchungen über die Brauchbarkeit des Verfahrens bis jetzt noch nicht angestellt worden.

Wie ich im folgenden zeigen werde, beruht dieses Verfahren auf den unzutreffenden Voraussetzungen, daß beim Ausziehen der Asche mit Wasser das Kaliumcarbonat vollständig in die Lösung übergeht und daß es in dieser Lösung durch einfache Titration bestimmt werden kann. Eine Möglichkeit zur Vermeidung dieser Fehler schien mir das Verfahren zu bieten, welches ich zur Bestimmung der wahren Alkalität[2]) der Aschen unter Ausschaltung des störenden Einflusses der Phosphate ausgearbeitet habe; ich habe daher diesen Teil der Frage nach meinen, damals gewonnenen Erfahrungen zu lösen versucht. Im Interesse der Kürze übergehe ich an dieser Stelle alle älteren auf der einfachen, direkten Titration beruhenden Untersuchungen über diesen Gegenstand.

Über den Nachweis der Behandlung mit Ammoniak liegen bereits Untersuchungen von Stutzer[3]) vor, deren Ergebnisse ich bestätigt gefunden habe. Der Nachweis der mechanischen oder physikalischen Behandlung, dem ich nicht nähergetreten bin, dürfte z. Zt. durch chemische Untersuchungen nicht zu erbringen sein.

Etwas außerhalb meines Themas liegend, aber von nicht geringem Interesse waren mir die am Schlusse mitgeteilten Untersuchungen über den Chemismus der Alkalibehandlung.

Das Untersuchungsmaterial bestand aus 12 Sorten von rohen ungeschälten Kakaobohnen, welche vor längerer Zeit von einer hiesigen Firma beschafft und seitdem in Glasgefäßen wohlverschlossen aufbewahrt worden waren. Die Bohnen waren nach Aussehen, Geruch und Geschmack vollkommen gesund; sie wurden mit der Hand entschält, im Mörser nach Möglichkeit zerkleinert und in Glasgefäßen aufbebewahrt.

Die Untersuchungen erstreckten sich im allgemeinen auf die Bestimmung der Gesamtasche, des in Wasser unlöslichen und löslichen Anteiles der Asche, der Alkalität der Gesamtasche und ihres löslichen und unlöslichen Anteils nach dem Fällungsverfahren; vergleichsweise wurde auch auf den löslichen Anteil das direkte Verfahren der Alkalitätsbestimmung angewendet. Dieselben Untersuchungen wurden an der unter Zusätzen von Alkalicarbonat und Magnesiumoxyd erhaltenen Asche ausgeführt. Bei einigen Rohkakaos wurden auch die Reaktion, der Gehalt an Fett und Ammoniak ermittelt; diese Bestimmungen wurden ohne Ausnahme auf die Handelskakaos angewendet.

Untersuchungsverfahren.

Soweit es angängig ist, seien die notwendigen Bemerkungen über die angewendeten Verfahren hier kurz zusammengefaßt. Zur Wasserbestimmung wurden 2 bis

---

[1]) Ausführungs-Bestimmungen zum Gesetz betr. die Vergütung des Kakaozolls u. s. w. vom 22. April 1892, Zentralbl. f. d. Deutsche Reich 1903, S. 429; diese Zeitschrift 1903, 6, 1083.

[2]) Diese Zeitschrift 1907, 13, 305—338.

[3]) Zeitschrift f. angewandte Chemie 1891, 368 ff. und 1892, 510—513.

5 g Kakao im Wassertrockenschrank getrocknet. Annähernd konstantes Gewicht wurde nach 3—5 Stunden erreicht; bei Verwendung offener, flacher Schalen schien zuletzt eine geringe Gewichtszunahme einzutreten, während beim Trocknen in Wägegläsern diese Erscheinung nicht beobachtet wurde. Das entwässerte Kakaopulver des Handels nimmt beim Stehen an der Luft begierig Wasser auf.

Der Gehalt an Fett wurde durch Extraktion mit Äther ermittelt. Bei dem feinpulverigen Handelskakao ist die Extraktion des eigentlichen Fettes schon nach 3—4 Stunden beendigt, wobei schon Fremdstoffe mit ausgezogen wurden, die fortgesetzte Extraktion liefert dann im wesentlichen Nichtfett, wohl hauptsächlich Theobromin und Coffein. Wassergesättigter Äther oder Chloroform ziehen diese Stoffe wesentlich schneller aus. Die Menge dieser Stoffe ist auch beim Ätherextrakt keineswegs so gering, daß sie vernachlässigt werden könnten, wie Beckurts[1]) annimmt. Ich kann meine gelegentlich hierüber gemachten Beobachtungen hier nur in aller Kürze mitteilen; sie waren folgende:

Tabelle I.

I. Versuch. (Handelskakao No. 21.)

Reihenfolge der Extraktionen	Extraktions-Dauer in Stunden	Lösungsmittel	Menge der extrahierten Substanz in % des Kakaos	Beschaffenheit der extrahierten Substanz
1	4	Gewöhnlicher Äther	25,51	fast reines Fett
2	3	„ „	0,20	rein weiße, feste, trockene Masse
3	3	„ „	0,20	
4	2	„ „	0.18	
5	3	wasserfreier Äther	0,20	
6	3	wassergesättigter Äther	0,86	gelblich weiße trockene Masse
7	2	Chloroform	0,67	trocken, teils weiß, teils bräunlich
8	3	„	0,05	feine glänzende Nädelchen

II. Versuch. (Handelskakao No. 21.)

1	2	Petroläther	25,10	fast reines Fett
2	2	„	0,09	wenig Fett, nur teilweise in Petroläther löslich, Nädelchen
3	6	Chloroform	1,72	trockene, teils weiße teils bräunliche Masse, die an Petroläther 0,4 % feine, lange, in Petroläther sehr leicht lösliche Nädelchen abgibt.
4	4	„	0,10	

Bei dem Ätherextrakt von Kakao No. 22 (etwa 10-stündige Extraktion), das sich in Chloroform klar löste, ergab die Stickstoffbestimmung einen Theobromingehalt des Fettes von 4,02 %, des Kakaos von 0,71 %, bei No. 23 und 24 bei kürzerer Extraktion 1,46 % und 1,92 % des Fettes, und 0,36 % und 0,43 % des Kakaos. Die beiden letzteren Proben waren vor der Extraktion bis zur Gewichtsbeständigkeit getrocknet worden.

[1]) Diese Zeitschrift 1906, 12, 72.

Je stärker der Kakao entfettet ist, je länger die Extraktion dauert, um so größer werden die Fehler für den wirklichen Fettgehalt. Am richtigsten würde man diesen vielleicht finden, wenn man in dem Chloroformauszuge den Stickstoffgehalt bestimmte und als Theobromin in Rechnung setzte. Die von mehreren Seiten behauptete schwere Extrahierbarkeit des Fettes aus Handelskakao ist meines Erachtens in erster Linie in der Schwerlöslichkeit des Theobromins zu suchen.

Gesamtasche. Von dem Rohkakao wurden 30—40 g, von dem Kakao des Handels 20—25 g in vorsichtiger Weise wie bei den Versuchen über die Alkalität der Aschen verascht [1]). Ausnahmslos wandte ich hierbei zur Abhaltung der Flammengase eine durchlochte Asbestplatte an, die noch auf ein, mit besonderer Schutzvorrichtung aus Blech versehenes Gestell gelegt wurde. Beim letzten schwachen Glühen der Salzmasse tritt Gewichtsbeständigkeit bei den mit Alkalicarbonaten aufgeschlossenen Kakaos trotz der leichten Zersetzbarkeit des Magnesiumcarbonates nur langsam ein. Wie später erörtert werden wird, hat diese Erscheinung höchst wahrscheinlich ihren Grund darin, daß in der Salzmasse sich eine langsame Umsetzung zwischen Magnesiumkaliumphosphat und Kaliumcarbonat zu Magnesiumcarbonat und Kaliumphosphat vollzieht.

Zur Bestimmung des wasserunlöslichen und löslichen Anteiles wurden etwa 0,45 g der fein zerriebenen Asche mit heißem Wasser zu einem feinen Brei angerührt und sodann nach weiterem Zusatz von etwa 20 ccm heißem Wasser in bedeckter Schale eine halbe Stunde auf dem Wasserbade unter mehrfachem Umrühren erhitzt und der Rückstand dann durch ein kleines Filter in einen 100 ccm-Kolben abfiltriert. Mit siedendheißem Wasser wurde nachgewaschen, bis das Filtrat nahezu 100 ccm betrug. Der Rückstand wurde verascht, wobei die Anwendung von Ammoniumcarbonat aus den schon genannten Gründen unterblieb, und gewogen, das Filtrat nach dem Abkühlen zu 100 ccm aufgefüllt. Die Genauigkeit dieses Verfahrens ist seiner Natur nach keine große. Doppelbestimmungen können besonders bei Rohkakao um einige Prozente der Asche differieren. Dennoch ist dieser Grad von Genauigkeit für den vorliegenden Zweck ausreichend. Die Filtrate sind bei Aschen von Rohkakao mit niedriger positiver oder negativer Alkalität meist opalisierend oder fein getrübt, sonst immer klar. Häufig scheiden sich nach einiger Zeit nadelförmige Kryställchen am Boden des Kölbchens in äußerst geringer Menge ab, wahrscheinlich normales Magnesiumphosphat; es gelang mir nicht, zu quantitativen Untersuchungen hinreichende Mengen dieser Verbindung zu gewinnen.

Alkalität der Asche, ihres löslichen und unlöslichen Teiles. Zur Bestimmung der Gesamtalkalität dienten etwa 0,25 g der nochmals schwach geglühten Asche; zu ihrer Lösung wurden meist 10 ccm $^1/_2$ N. Salzsäure, zur Fällung 15 ccm Ammoniak verwendet. Die Alkalität des unlöslichen Anteiles der Asche wurde an dem wie erwähnt gewonnenen, unlöslichen Rückstand, die des löslichen Anteiles an 50 ccm des Filtrats ermittelt, dessen andere Hälfte zur vergleichenden direkten Alkalitätsbestimmung diente. Hierbei wurde erst unter Tüpfeln gegen Lackmuspapier der Überschuß an Säure zurücktitriert, dann Phenolphthalein zugesetzt und weiter bis zur schwachen Rötung mit Lauge versetzt.

Bei den Alkalitätsbestimmungen nach dem Fällungsverfahren verfuhr ich im ganzen wie früher. Die Ammoniaklösung vermischte ich anfangs mit geringen Mengen

[1]) Vergl. hierüber: Diese Zeitschrift 1907, 13, 308.

Chlorcalcium und Salmiak, um eine Fällung vorhandener Kohlensäure zu bewirken, später vermehrte ich diese Zusätze bis auf 75 g Chlorcalcium und 20 g Salmiak im Liter, um einen besonderen Zusatz der Chlorcalciumlösung entbehrlich zu machen. Dieses Ziel läßt sich erreichen, wenn man erst die ammoniakalische Chlorcalciumlösung in den Cylinder einfließen läßt, dann etwas verdünnt und hierauf die saure Aschenlösung zufügt; bei umgekehrter Reihenfolge entsteht stets ein sehr feinflockiger, schnell zu Boden sinkender Niederschlag, während die Flüssigkeit opalisiert und sich nur langsam klärt. Der von Röhrig[1]) gemachte Abänderungsvorschlag der Verwendung von Zehntelnormalsäure ist sicher zweckmäßig, wenn es sich wie bei Fruchtsäften um leicht lösliche Aschen handelt, die Asche des Kakaos, besonders des nicht mit Alkalicarbonat aufgeschlossenen, und ihres unlöslichen Anteils ist jedoch trotz sorgfältiger Zerkleinerung oft so schwer löslich, daß bei Verwendung von Zehntelnormalsäure nicht selten erhebliche Rückstände bleiben und Fehler entstehen könnten. Die Anwendung eines 100 ccm-Kölbchens ist hier ebenfalls untunlich, da wegen des größeren Volumens des Phosphatniederschlages oft nicht mehr genügende Flüssigkeitsmengen für die Titration zu entnehmen wären. Auch das Kochen in dem enghalsigen Meßkölbchen ist weniger bequem als im Erlenmeyer-Kölbchen, dessen Glassubstanz wohl auch meist widerstandsfähiger gegen die saure Flüssigkeit sein wird. Ich betrachte diese Einzelheiten nicht als integrierende Bestandteile des Verfahrens und würde in besonderen Fällen selbst gern wohlbegründete Abänderungen annehmen. Wie Röhrig, so hat auch Behre[2]) das Verfahren in Anwendung auf Fruchtsaftaschen bewährt gefunden.

Über die Feststellung der Reaktion des Kakaos, des Ammoniakgehaltes und andere angewendete Untersuchungsverfahren soll an geeigneter Stelle berichte werden.

Untersuchungsergebnisse.

Rohkakao, ohne und mit Alkali-Zusätzen verascht.

In der folgenden Tabelle II auf S. 630—631 sind die Untersuchungen zusammengestellt, welche an der Asche von 12 Proben von Rohkakao verschiedenen Ursprungs ausgeführt wurden, zum unmittelbaren Vergleiche sind auch die entsprechenden Untersuchungen an den Aschen aufgenommen, welche aus den Rohkakaos nach Zusatz von Kalium- oder Natriumcarbonat und Magnesiumoxyd erhalten wurden. Für die Gewinnung der Aschen letzterer Art wurde der möglichst fein zerkleinerte Kakao mit gemessenen Mengen titrierter Carbonatlösungen innig vermischt, sodaß das Ganze eine gleichmäßige feuchte Masse bildete, sodann wie sonst ganz langsam verascht. Das zuzusetzende Magnesiumoxyd wurde in der Veraschungsschale geglüht, gewogen, mit Wasser zu einer Milch angerührt und mit dem nach und nach zugesetzten Kakao vermischt.

Die Zusammenstellung enthält alle zugehörigen Einzelbefunde, auch sind die Fälle gekennzeichnet, in welchen eine Inversion vorgenommen wurde. Über die Berechnung bemerke ich noch, daß alle Werte für je 100 g der Gemische von Kakao und Alkali berechnet sind, wie es dem praktischen Fall einer Untersuchung entspricht. Strenger vergleichbar würde die durch die Zusätze bedingte Veränderung der Werte sein, wenn man die letzteren immer auf je 100 g Rohkakao berechnete; die Unterschiede

[1]) Diese Zeitschrift 1908, 15, 151.
[2]) Diese Zeitschrift 1908, 15, 132.

[Fortsetzung S. 632.]

Tabelle II. Rohkakao, entschält.

No.	Art des Kakaos	Gehalt an Kaliumcarbonat etc. %	Gesamt-Asche gefunden %	Gesamt-Asche berechnet %
I	Trinidad-Kakao, ungerottet	—	3,10	—
			—	—
			3,15	—
Ia	Derselbe, mit Zusatz von Kaliumcarbonat	1,85	4,90	4,92
			—	—
			4,83	—
II	Kamerun-Kakao	—	2,78	—
			—	—
			—	—
			2,78	—
IIa	Derselbe, mit Zusatz von Kaliumcarbonat	1,49	4,26	4,23
III	Ariba-Kakao	—	3,63	—
			—	—
IIIa	Derselbe, mit Zusatz von Kaliumcarbonat	1,25	4,68	4,83
			—	—
IIIb	Derselbe, mit Zusatz von Kaliumcarbonat	2,02	5,43	5,57
IV	Grenada-Kakao	—	2,62	—
IVa	Derselbe, mit Zusatz von Kaliumcarbonat	3,32	5,62	5,85
IVb	Derselbe, mit Zusatz von Magnesiumoxyd	1,24[2]	3,85	3,82
V	Balao, Ecuador, gerottet	—	3,45	—
Va	Derselbe, mit Zusatz von Kaliumcarbonat	2,51	5,58	5,87
VI	Machala, Ecuador, gerottet	—	3,47	—
VIa	Derselbe, mit Zusatz von Kaliumcarbonat	1,13	4,81	4,55
VIb	Derselbe, mit Zusatz von Natriumcarbonat, (äquivalent dem Zusatz von Kaliumcarbonat bei VIa)	0,87	4,04	4,31
VII	Domingo-Kakao	—	2,89	—
VIIa	Derselbe, mit Zusatz von Kaliumcarbonat	2,02	4,84	4,85
VIII	Surinam-Kakao, gerottet	—	2,83	—
VIIIa	Derselbe, mit Zusatz von Kaliumcarbonat	2,51	5,14	5,27
IX	Thomé-Kakao	—	3,24	—
IXa	Derselbe, mit Zusatz von Kaliumcarbonat	1,69	4,83	4,89
X	Ariba-Kakao	—	3,48	—
Xa	Derselbe, mit Zusatz von Kaliumcarbonat	0,85	4,16	4,31
Xb	Derselbe, mit Zusatz von Kaliumcarbonat	1,29	4,42	4,71
XI	Bahia-Kakao, ungerottet	—	3,13	—
XIa	Derselbe, mit Zusatz von Kaliumcarbonat	0,68	3,67	3,79
XIb	Derselbe desgl. von MgO (äquivalent dem Kaliumcarbonat)	0,20[3]	3,37	3,33
XII	Bahia-Kakao, fermentiert	—	2,65	—

[1]) Es wurde eine Minute mit 25 ccm Wasser gekocht. [3]) Invertiert mit ½ N.-

ohne und mit Alkalizusatz.

Unlöslicher	Löslicher	In 100 g Asche		Alkalität in ccm N.-Säure					
Anteil der Asche aus 100 g Kakao		unlöslicher Anteil	löslicher Anteil	nach dem Fällungsverfahren				im löslichen Anteil direkt bestimmt	
				der Gesamtasche		des unlöslichen Anteiles	des löslichen Anteiles	Lackmus	Phenolphthalein
g	g	g	g	gefunden	berechnet (Summe)				
2,09	1,01[1])	67,4[1])	32,5	8,7	9,9	5,4	4,6	—	—
—	—	—	—	8,8	—	—	—	—	—
1,93	1,21[1])	61,5[1])	38,5	—	10,0	4,3	5,8	—	—
1,51	3,39[1])	30,8[1])	69,2	35,9	—	6,1	—	—	—
1,52	3,38[1])	31,0[1])	69,0	—	—	7,1	—	—	—
—	—	—	—	—	34,5	7,0	27,4	—	—
1,77	1,01	63,7	36,3	8,2	9,5	5,5	4,0	—	—
1,86	0,92	66,9	33,1	8,2	10,2	6,0	4,2	6,9	5,4
—	—	—	—	—	9,0	4,8[2])	—	—	—
—	—	—	—	—	9,2	4,1[3])	5,1	—	—
1,38	2,88	32,4	67,6	27,8	28,2	6,6	21,6	29,2	25,1
2,25	1,38	61,9	38,1	3,2	2,6	1,7[3])	1,0	—	—
—	—	—	—	1,3[2])	1,5	0,6[2])	0,9	10,8	6,5
1,89	2,79	40,4	59,6	16,1	20,6	8,3	12,3	27,0	18,3
—	—	39,8	60,2	—	17,2	4,9[2])	—	26,5	20,3
1,53	3,90	28,2	71,8	—	27,5	10,4[2])	17,2	38,3	29,2
1,90	0,71	72,8	27,2	3,8[2])	3,4	2,0[2])	1,4	4,9	3,3
1,00	4,61	17,9	82,1	49,3	50,8	9,2	41,6	55,2	49,0
3,18	0,67	82,6	17,4	61,8	60,2	53,7	6,5	6,2	6,2
2,27	1,18	65,9	34,1	−2,5[2])	—	—	—	7,8	3,5
1,35	4,22	24,3	75,7	31,8	30,1	10,5[2])	19,6	43,3	33,7
2,18	1,29	62,7	37,3	1,9[2])	1,4	2,5[2])	−1,0	9,4	5,1
1,43	3,12	33,2	66,8	17,0	15,8	10,0[2])	5,8	25,2	17,2
1,49	2,55	36,9	63,1	17,7	17,3	11,1	6,2	25,6[4])	17,7
1,92	0,97	66,5	33,5	9,9[2])	9,2	7,3[2])	1,9	7,7	5,5
1,51	3,34	31,3	68,7	38,3	36,7	9,0	27,7	33,2[4])	34,2
1,89	0,94	66,7	33,3	7,3	7,0	4,9	2,1	7,0[4])	4,7
1,04	4,10	20,2	79,7	43,5	—	—	28,6	43,9[4])	37,7
1,97	1,27	60,9	39,1	12,7	—	—	4,5	—	—
1,54	3,35	32,0	68,0	36,0	32,8	11,3	21,5	—	—
2,39	1,09	68,6	31,4	−1,9[2])	—	—	—	—	—
1,93	2,23	46,5	53,5	9,1	8,9	5,9	3,0	—	—
1,41	3,01	31,9	68,1	14,6	12,7	11,5	1,2	—	—
2,08	1,05	66,5	33,5	6,3[2])	5,2	3,2[2])	2,0	—	—
1,53	2,14	41,7	58,3	13,4	12,6	9,5	3,1	—	—
2,41	0,96	71,6	28,4	15,0	18,6	9,0	4,6	—	—
1,81	0,84	68,3	31,7	4,3[2])	4,6	2,5[2])	2,1	—	—

Salzsäure. [3]) Magnesiumoxyd. [4]) Mit Methylorange: VIb 28,3, VIIa 40,1, VIII 7,7, VIIIa 46,5.

[Fortsetzung von S. 629.]
zwischen den beiden Berechnungsweisen sind jedoch so gering, daß ich mich mit Rücksicht auf die Praxis für die erstere entschied. Die zweite Art der Darstellung werde ich anwenden, wo strengere Vergleiche erforderlich sind. Der Kürze halber sind die angeführten Zahlen nach genauer Berechnung von allen überflüssigen und bedeutungslosen Dezimalen befreit.

Die Werte für den Aschengehalt des reinen Kakaos bewegen sich zwischen 2,62 % und 3,63 %, in fast der Hälfte der Fälle liegen sie unter 3 %, der Mittelwert beträgt 3,11 %. Welmans[1]) fand bei 8 Mustern von geschälten gerösteten Bohnen Aschengehalte von 3,27 % bis 3,93 %, Fröhner und Lührig[2]) stellten in 28 Mustern ungerösteter entschälter Bohnen Werte von 2,46 % bis 4,48 %, im Mittel 3,36 % Asche in der wasserfreien Substanz fest, wobei die Werte in 8 Fällen unter 3 % und nur in 2 Fällen über 4 % lagen. Matthes und Müller[3]) erhielten bei 8 Proben Kakaomasse, für deren gänzliches Freisein von Alkalizusatz die betreffende Veröffentlichung Beweise nicht enthält, Aschengehalte von 2,79—3,60 %. Auch andere von Zipperer und Welmans angeführte Autoren haben häufig Werte unter 3 %, dagegen selten solche über 4 % beobachtet. Es kann daher Welmans' Vorschlag, in etwa neu herauszugebenden Vereinbarungen für den Aschengehalt Grenzen von 3—4,5 % anzunehmen, nicht zugestimmt werden. Will man nur die am häufigsten vorkommenden Werte angeben, so würden vielleicht die Zahlen 2,5 % bis 4 % am zutreffendsten sein.

Der nach dem angegebenen Verfahren bestimmte Gehalt der Asche des Rohkakaos an wasserunlöslichen Bestandteilen betrug 1,81—2,39 % des Kakaos oder 60,9—72,8 % der Asche. Welmans, welcher meines Wissens zuerst auf die Bedeutung dieses Wertes für die Beurteilung auf Alkalizusatz hingewiesen hat, erhielt Werte von 1,55—2,27 % des Kakaos oder 47,3—62,4 % der Asche, die entsprechenden Werte von Matthes belaufen sich auf 1,60—2,12 % der Kakaomasse oder 44,4—71,5 % der Asche. Welmans schließt aus seinen Befunden, daß der in Wasser unlösliche Anteil der Asche bei den nicht präparierten Kakaos den löslichen Anteil erheblich übersteigt; im Widerspruch hierzu steht in einem Falle sein eigener Befund an einem Trinidad-Kakao; Matthes hat zwei von dieser Regel abweichende Fälle zu verzeichnen. Meine eigenen Ergebnisse an selbstgeschälten Rohkakaos sprechen entschieden für die Richtigkeit der Welmans'schen Beobachtung. Ob bei Welmans und Matthes die Art des Auslaugens, eine wirkliche Verschiedenheit der Asche oder doch ein beim Rösten oder der Herstellung der Kakaomasse ohne Wissen der Autoren gemachter Zusatz von Alkalicarbonat die niedrigen Werte bedingt hat, muß dahingestellt bleiben.

Die Alkalität der Gesamtasche hat sich als sehr schwankend erwiesen; sie betrug:

Gesamtalkalität	für 1 g Asche	für die Asche aus 100 g Rohkakao
Niedrigster Wert	— 0,73 ccm N.-Säure	— 2,5 ccm N.-Säure
Höchster Wert	+ 3,91 „ „	+ 12,7 „ „
Mittelwert	+ 1,70 „ „	+ 5,0 „ „

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 1903, 9, 206—215.
[2]) Diese Zeitschrift 1905, 9, 260.
[3]) Diese Zeitschrift 1906, 12, 95.

Wie aus der Tabelle II S. 630—631 ersichtlich ist, wurde die Alkalität des unlöslichen Anteils meist höher gefunden als die des löslichen. Auffallend ist, daß manche Aschen trotz ausgesprochener positiver Alkalität Pyrophosphate sowohl in der Gesamtasche als auch im unlöslichen und sogar im löslichen Anteil enthielten, wie sich z. B. aus den Befunden bei Kakao III ergibt. In dem löslichen Anteil der Asche dieser Probe waren Pyrophosphate auch qualitativ deutlich nachweisbar. Infolge dieser Befunde habe ich bei der Untersuchung der Aschen der Rohkakaos vielfach das Inversionsverfahren mit Salzsäure angewendet.

Die Werte für die Gesamtalkalität stimmen oft nicht in befriedigender Weise mit der Summe der Werte für die Alkalität des unlöslichen und des löslichen Anteiles überein. Diese Erscheinung tritt auch bei den unter Zusatz von Alkalicarbonaten hergestellten Aschen und den Aschen der Handelskakaos auf. Eine zufriedenstellende Erklärung dafür zu finden, ist mir nicht gelungen; für die Praxis sind diese Unterschiede ohne Belang.

Rohkakao mit Zusätzen von Alkalicarbonat und Magnesiumoxyd.

Die Versuche, deren Ausführung bereits oben erwähnt ist, ergaben zunächst, daß die Gewichtszunahme der Aschen und das Anwachsen der Alkalität nicht genau dem Zusatz entspricht, sondern fast immer geringer ist. Die in Frage kommenden Befunde sind in der folgenden Tabelle III enthalten:

Tabelle III.

Verluste an Gewicht und Alkalität beim Veraschen mit Alkalien.
(Für 100 g der Mischung berechnet.)

No.	Zusatz von K_2CO_3 %	Asche aus 100 g			Alkalität (ccm N.-Säure) für Asche aus 100 g			
		gefunden g	berechnet g	Unterschied g	gefunden	berechnet	Unterschied als Alkalität	Unterschied als K_2CO_3
Ia	1,85	4,86	4,92	− 0,06	35,9	35,8	+0,1	+0,01
IIa	1,49	4,26	4,23	+0,03	27,8	29,9	−2,1	−0,14
IIIa	1,25	4,68	4,83	−0,15	16,1	19,5	−3,4	−0,23
IIIb	2,02	5,43	5,57	− 0,14	—	30,7	—	—
IVa	3,32	5,62	5,85	−0,23	49,3	52,2	−2,9	−0,20
Va	2,51	5,58	5,87	−0,29	31,8	34,1	−2,3	−0,16
VIa	1,13	4,31	4,59	−0,28	17,0	18,4	− 1,4	− 0,10
VIIa	2,02	4,84	4,85	−0,01	38,3	39,3	−1,0	−0,07
VIIIa	2,51	5,14	5,27	− 0,13	43,5	43,9	−0,4	−0,03
IXa	1,69	4,83	4,89	−0,06	36,0	37,3	−1,3	−0,09
Xa	0,85	4,16	4,31	−0,15	9,2	10,5	− 1,3	−0,09
Xb	1,29	4,42	4,71	−0,29	14,6	16,9	−2,3	−0,16
XIa	0,68	3,67	3,79	−0,12	13,4	16,2	−2,8	−0,19
	MgO							
IVb	1,24	3,85	3,82	+0,03	61,8	65,6	−3,8	−0,08
	Na_2CO_3							
VIb	0,87	4,04	4,31	−0,27	17,7	18,5	−0,8	−0,04
	MgO							
XIb	0,20	3,37	3,33	−0,04	15,0	16,3	−1,3	−0,03

Als Ursache des Gewichtsverlustes ist, abgesehen von etwa eintretender Verflüchtigung von Alkali, besonders ein starker Kohlensäureverlust anzusehen, welcher, wie sogleich gezeigt werden wird, durch chemische Umsetzung in der Asche während ihrer Darstellung zustande kommt. Der Alkalitätsverlust dürfte hauptsächlich der durch den Alkalizusatz vermehrten Bindung von Schwefel, vielleicht auch von Chlor und Phosphor zuzuschreiben sein, wie bereits früher[1]) von mir erörtert ist. Im Durchschnitt entsprechen diese Verluste etwa 0,1 g Kaliumcarbonat.

Die Veränderungen, welche die Zahlenwerte für das Gewicht und die Alkalität des unlöslichen und des löslichen Teiles der Asche infolge des Veraschens mit Kaliumcarbonat erfahren, sind erheblicher als man voraussetzen sollte. Zur Abkürzung der folgenden Darlegung sei es mir gestattet, kurze Bezeichnungen für die einzelnen Werte anzuwenden:

Es sei für Asche aus 100 g Substanz:

A die Alkalität der Gesamtasche
R das Gewicht des in Wasser unlöslichen Anteiles der Asche
L „ „ „ „ „ löslichen „ „ „
a_r die Alkalität von R
a_l „ „ „ L.

Die Hauptübersicht in Tabelle II ergibt zunächst, daß R in allen Fällen stark vermindert wird, während a_r mehr oder weniger anwächst; der folgende Auszug (Tabelle IV) wird diese Tatsachen klarer erkennen lassen.

Tabelle IV.

Einfluß des Alkalizusatzes auf den unlöslichen Anteil der Asche und den Gehalt des löslichen Anteils an Phosphorsäure.

Kakao No.	Kaliumcarbonat zugesetzt	Asche	Unlöslicher Anteil der Asche		Alkalität			Phosphorsäure (P_2O_5)			
			Menge	% der Asche	der Gesamtasche	des unlöslichen Anteiles	des löslichen Anteiles	in Prozenten der Asche ohne Zusatz	im unlöslichen Anteile	im löslichen Anteile der Asche	in Lösung gegangen in Prozenten der Gesamt-P_2O_5
	g	g	g		ccm N.-Säure			%	g	g	
III	—	3,63	2,25	61,9	1,3	0,5	0,9	39,3	1,046	0,379	26,6
IIIb	2,06	5,54	1,56	28,2	—	10,6	17,5	—	—	0,839	58,9
IV	—	2,62	1,90	72,8	3,8	2,0	1,4	—	—	0,137	—
IVa	3,43	5,81	1,04	17,9	50,9	9.5	43,0	—	—	0,575	—
X	—	3,48	2,39	68,6	−1,9	—	—	40,3	1,090	0,311	22,2
Xa	0,86	4,19	1,95	46,5	9,2	5,9	3,1	—	—	0,595	42,5
Xb	1,29	4,48	1,43	31,9	14,8	11,7	1,2	41,1	0,594	0,835	58,4
XI	—	3,13	2,08	66,5	6,3	3,2	2,0	36,1	0,917	0,212	18,8
XIa	0,69	3,70	1,54	41,7	13,5	9,6	3,1	—	—	0,525	46,5
XIb	0,200 MgO	3,37	2,42	71,6	15,0	9,0	4,6	—	—	0,129	11,4

Bemerkung: Die Werte sind, wo nichts anderes bemerkt ist, auf 100 g Rohkakao ausschließlich der etwaigen Zusätze bezogen, sodaß z. B die Asche aus Kakao IVa aus 100 g Kakao und 3,43 g Kaliumcarbonat herstammt. Bei XIb ist ein Zusatz von Magnesiumoxyd gemacht.

[1]) Diese Zeitschrift 1907, 13, 322—327.

Die Asche eines mit Alkalicarbonat behandelten Kakaos ist hiernach nicht als ein bloßes Gemenge der ursprünglichen Asche mit dem Karbonat zu betrachten. Die Erniedrigung von R in Verbindung mit der Erhöhung von a_r weisen darauf hin, daß eine saure Substanz aus dem unlöslichen Rückstand der reinen Asche infolge des Alkalizusatzes in die Lösung übergeht; daß diese Säure Phosphorsäure sein muß, lehren die 4 letzten Spalten der Tabelle IV.

Der Gehalt des wässerigen Auszuges an Phosphorsäure wird hiernach schon durch geringe Zusätze von Kaliumcarbonat verdoppelt oder beinahe verdreifacht, und zwar wird man eine vermehrte Bildung von Kaliumphosphat annehmen müssen. Wie ich schon früher nachwies, findet sich in dem unlöslichen Anteil der natürlichen Kakaoasche die Verbindung $MgKPO_4$; diese wird vermutlich durch die Einwirkung des Kaliumcarbonats beim Eindampfen des wässerigen Aschenauszuges mit dem unlöslichen Anteil und Glühen des rückständigen Gemisches nach folgender Gleichung zerlegt:

$$MgKPO_4 + K_2CO_3 = K_3PO_4 + MgCO_3.$$

Das Magnesiumcarbonat zerfällt dann weiter in das Oxyd und Kohlensäure. Für diese Auffassung spricht der Umstand, daß eine Gewichtsbeständigkeit bei der Kakaoasche durch Erhitzen auf Temperaturen, bei welchen Magnesiumcarbonat rasch zerfällt, nicht zu erzielen ist, es bedarf hierzu vielmehr andauernden Erhitzens bis zum schwachen Glühen, bei welchem sich schon ein Beschlag von Alkalisalzen an dem aufgelegten Deckel bildet. Da die Kakaoasche Kalk nur in geringen Mengen enthält, wird an dieser Erscheinung hauptsächlich Magnesiumcarbonat beteiligt sein.

In Kürze möchte ich hier zeigen, daß die Verbindung $MgKPO_4$ leicht zu erhalten ist und auch ihr Verhalten mit den obigen Annahmen im Einklange steht. Genau bemessene Mengen von Magnesiumoxyd, Kaliumcarbonat und Phosphorsäure wurden in einer Platinschale in der Weise zur Reaktion gebracht, daß zunächst unter Erwärmen die Magnesia in die Phosphorsäurelösung eingetragen, dann Kaliumcarbonat zugesetzt, das Ganze abgedampft, gelinde geglüht, dann mit Wasser zum feinen Brei zerrieben und nochmals geglüht wurde. Das feine weiße Pulver hatte die Alkalität = 0. Bestimmte Mengen des Pulvers wurden mit abgemessenen Mengen titrierter Kaliumcarbonatlösung auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand schwach geglüht, angefeuchtet, wieder getrocknet und bis zur annähernden Gewichtsbeständigkeit wiederholt geglüht. Ungefähr 1 g der erhaltenen, fein gepulverten Substanzen A, B und C wurde dann wie bei der Untersuchung der Kakaoaschen mit je 200 ccm Wasser in einen löslichen und einen unlöslichen Anteil zerlegt deren Untersuchungsergebnisse die folgende Übersicht enthält. Alle Zahlen sind zum Vergleiche auf die 1 g der Verbindung $MgKPO_4$ entsprechenden Mengen der Substanzen bezogen.

Tabelle V.
Verhalten der Verbindung $MgKPO_4$ gegen Kaliumcarbonat.

	Zugesetzt ccm N.-Kaliumcarbonat-Lösung	Verlust an Kohlensäure g	Unlöslicher Anteil		Löslicher Anteil	
			g	Alkalität	Alkalität	Phosphorsäure
Magnesiumkaliumphosphat . .	—	—	0,882	0,0	0,0	0,041
Substanz A	7,25	0,143	0,456	5,9	0,9	0,283
„ B	14,60	0,228	0,310	—	4,2	0,391
„ C	21,70	0,212	0,325	9,3	11,5	0,382

Wie bei der Asche des mit Alkalicarbonat veraschten Kakaos sehen wir nach Zusatz von Kaliumcarbonat Kohlensäureverlust, Sinken des unlöslichen Anteils bei Ansteigen seiner Alkalität, und für den löslichen Anteil steigende Mengen von Phosphorsäure in der Lösung auftreten. Auffallend ist, daß bei Substanz C mit dem höchsten Carbonatzusatz die Umsetzung nicht ganz so weit gegangen ist wie bei B. Hier scheinen äußere, unbeachtet gebliebene Nebenumstände eine Rolle gespielt zu haben.

Diese Vorgänge müssen zur Folge haben, daß bei den Aschen des mit Alkalicarbonat aufgeschlossenen Kakaos ein Teil der Alkalität des Carbonates auf den Wert a_r übergeht und a_l entsprechend vermindert, sodaß eine Alkaltitätsbestimmung in dem löslichen Anteil in den meisten Fällen einen zu niederigen Wert für den Alkalizusatz ergeben wird. Die Gegenüberstellung der wirklich gefundenen und der bei bloßer Mischung zu erwartenden Werte für a_l in Tabelle VI zeigt dies zur Genüge.

Tabelle VI.

Teilweiser Übergang der Alkalität auf den unlöslichen Anteil, Bedeutungslosigkeit der Alkalität des löslichen Anteiles.
(Für Asche aus 100 g Kakao)

Kakao No.	Kaliumcarbonat-Zusatz %	Unlöslicher Anteil (R)	Alkalität des unlöslichen Anteils a_r	Alkalität des löslichen Anteiles a_l gefunden	Alkalität des löslichen Anteiles a_l berechnet [1])
III	—	2,25	0,5	1,0	—
III a	1,25	1,89	4,9	12,3	19,3
III b	2,02	1 53	10,4	17,2	30,4
IV	—	1,90	2,0	1,4	—
IV a	3,32	1,00	9,2	41,6	49,8
VI	—	2,18	2,5	1,0	—
VI a	1,31	1,43	10,0	5,8	17,5
VII	—	1,92	7,3	1,9	—
VII a	2,02	1,51	9,0	27,7	31,3
X	—	2,39	—	—	—
X a	0,85	1,93	5,9	3,0	12.4
X b	1,29	1,41	11,5	1,2	18,8
XI	—	2,08	5,2	2,0	—
XI a	0,68	1,53	12,6	3,1	11,9

[1]) Berechnet unter der als unrichtig zu erweisenden Voraussetzung, daß Umsetzungen nicht stattfinden und die ganze Menge des Kaliumcarbonates in die Lösung übergeht.

Zusätze von Magnesiumoxyd und auch in einem Falle eines Gemisches von Magnesiumoxyd und Kaliumcarbonat wurden bei den Kakaos IV, VII und XI gemacht; diese Fälle finden sich in der nachfolgenden Tabelle VII zusammgestellt, aus der gleichzeitig der Unterschied in der Wirkung beider Zusätze für sich hervorgeht.

Tabelle VII.
Einfluß von Magnesiumoxyd-Zusatz im Vergleich zum Kaliumcarbonat-Zusatz.

No.	Für 100 g (Kakao + Zusätze)				Ungelöstes in 100 g Asche	Für Asche aus 100 g Substanz		
	Asche	Kaliumcarbonat	Magnesiumoxyd	Ungelöstes		Gesamt-Alkalität	Alkalität des Unlöslichen	Alkalität des Löslichen
IV	2,62	—	—	1,90	72,8	3,8	2,05	1,4
IV a	5,62	3,32	—	1,00	17,9	49,3	9,2	41,6
IV b	3,85	—	1,24	3,18	82,6	61,8	53,7	6,5
VII	2,89	—	—	1,92	66,5	9,9	7,3	1,9
VII a	4,84	2,02	—	1,51	31,3	38,3	9,0	27,7
VII b	4,21	1,01	0,29[1])	1,58	54,7	(38,5)	17,1	21,4
XI	3,13	—	—	2,08	66,5	6,3	3,2	2,0
XI a	3,67	0,68	—	1,53	41,7	13,4	9,5	3,1
XI b	3,37	—	0,20[2])	2,41	71,6	15,0	9,0	4,6

Magnesiumoxyd steigert hiernach die Werte für R und a_r und vermindert entsprechend L und a_l. Sehr kleine Zusätze, wie bei XI b, drücken sich nur klar in dem Werte A aus. Gemische erhöhen deutlich den Wert R und a_r. Die Feststellung des Wertes von a_l ist in solchen Fällen für die Ermittelung der Höhe des Zusatzes bedeutungslos.

Ermittelung des Aufschlußverfahrens.

Für den chemischen Nachweis kommen nur die Verfahren in Betracht, bei denen eine Behandlung mit Kalium- oder Natriumcarbonat, mit Magnesiumcarbonat, Ammoniak- oder Ammoniumcarbonat oder eine Kombination dieser Behandlungen stattfindet, dagegen werden sich diejenigen Verfahren, welche chemisch nachweisbare Veränderungen des Kakaos nicht bewirken, z. B. Behandlung mit Wasser oder Wasserdampf, dem chemischen Nachweise entziehen.

Von Wichtigkeit ist zunächst die Prüfung der Reaktion des Kakaos. Deutlich alkalisch reagierende Kakaos sind mit Alkalien behandelt, sauer reagierende können entweder nicht mit Chemikalien behandelt sein, oder der Alkalizusatz hat zur Absättigung der freien Säure des Kakaos nicht ausgereicht (vgl. Kakao No. 17 der Tabelle IX). Eine Vorprüfung auf Ammoniak nach Seite 642 wird zunächst entscheiden, ob eine quantitative Ermittelung des Ammoniakgehaltes notwendig ist. Über die Grenzen, innerhalb welcher der Ammoniakgehalt des nicht mit Ammoniak behandelten Handelskakaos zu liegen pflegt, habe ich leider zuverlässige Beobachtungen nicht machen können, doch scheint mir nach meinen Befunden der Ammoniakgehalt im allgemeinen unter 0,1% zu liegen, was mit Stutzer's[3]) Befunden im Einklange steht.

Aufschluß mit Kalium-, Natrium- und Magnesiumcarbonat. Diese Prüfung muß naturgemäß auf einer Untersuchung der Menge und Beschaffenheit der Asche beruhen. Eine direkte Titration der Alkalität wässeriger Auszüge oder eine Kohlensäurebestimmung im Kakao selbst führen nicht zum Ziel. Da der Puderkakao des Handels einen zwischen weiten Grenzen schwankenden Fettgehalt besitzt,

[1]) Äquivalent der Hälfte K_2CO_3 zur Asche zugesetzt.
[2]) Äquivalent der zugesetzten Menge K_2CO_3.
[3]) Zeitschr. f. angewandte Chemie 1891, 368 und 1902, 510.

ist es erforderlich, die Werte für die Asche auf Kakao mit bestimmtem Fettgehalt umzurechnen, am zweckmäßigsten auf Kakaomasse mit 55 % Fett. Diese Umrechnungen können natürlich nur annähernde Werte liefern, da einerseits der wirkliche Fettgehalt der Kakaomasse zwischen 52 und 56 % schwankt und auch der Wassergehalt des Kakaos meist höher ist als der der Masse, und ferner das einfache Umrechnungsverfahren mit einem schwerlich zu eliminierenden grundsätzlichen Fehler behaftet ist, wenn dem Kakao Alkalicarbonate zugesetzt sind. Eine 55 % Fett enthaltende Kakaomasse mit 4,0 % natürlicher Asche enthält z. B. nach einem Zusatz von 3 % Kaliumcarbonat nur noch 53,4 % Fett und von Verlusten durch Umsetzung u. s. w. abgesehen 3,88 % natürliche Asche und 6,8 % Gesamtasche, statt 4,0 und 7,0 %. Die hieraus entstehenden Fehler können sich auf 0,2 % für die berechnete Asche des Rohkakaos belaufen. Der Einfachheit halber werde ich stets die einfache Umrechnung vornehmen. Bedeutet W einen für einen Puderkakao mit f % Fett gefundenen prozentischen Wert, so ist der entsprechende Wert (w), bezogen auf Kakaomasse mit 55 % Fett:

$$w = \frac{W \,.\, 45}{100 - f}.$$

Der Gesamtaschengehalt wird nur in den Fällen Aufschluß über die Tatsache eines Zusatzes geben können, in welchen er die in der Regel gefundenen Höchstwerte von etwa 4,0 % erheblich überschreitet. Ein weit schärferes Kennzeichen ist die Gesamtalkalität für die Asche aus 100 g Rohkakao, also der Wert A. Dieser schwankte zwischen — 2,5 und + 12,7 und betrug im Mittel + 5,0. Ein Zusatz von 1 % Kaliumcarbonat erhöht den Wert A theoretisch um 14,6, praktisch nur um 12—13 Einheiten. Bei Kakaos mit stark negativen Werten für A könnte sich somit ein Zusatz von 1 % der Erkennung auf diesem Wege entziehen.

Ein weiteres Mittel zum Nachweise von Zusätzen von Alkalicarbonaten bieten die Werte für den unlöslichen und löslichen Anteil der Asche, ausgedrückt in Prozenten der Asche.

Tabelle VIII.

Einfluß der Zusätze auf den Wert für den unlöslichen Anteil der Asche.

Kakao No.	Unlöslicher Anteil der Asche: ohne Zusatz %	Unlöslicher Anteil der Asche: mit Zusatz %	Der Zusatz beträgt in 100 g Kakao
I	64,5	30,9	1,85 g Kaliumcarbonat
II	65,3	32,4	1,49 „ „
III	61,9	40,1	1,25 „ „
IV	72,8	27,9	3,32 „ „
V	65,8	24,3	2,51 „ „
VI	62,7	33 2	1,13 „ „
VII	66,5	31,3	2,02 „ „
VIII	66,7	20,2	2,51 „ „
IX	60,9	32,0	1,69 „ „
X	68,6	46,5	0,85 „ „
XI	66,5	41,7	0,68 „ „
XII	68,3	—	—

Kakao No.	Unlöslicher Anteil der Asche		Der Zusatz beträgt in 100 g Kakao
	ohne Zusatz %	mit Zusatz %	
III	61,9	28,2	2,02 g Kaliumcarbonat
VI	62,7	36,9	0,87 „ Natriumcarbonat
X	68,6	31,9	1,29 „ Kaliumcarbonat
IV	72,8	82,6	1,24 „ Magnesiumoxyd
VII	66,5	54,7	1,01 „ Kaliumcarbonat + 0,29 g Magnesiumoxyd
XI	66,5	71,6	0,20 „ Magnesiumoxyd

Die Zusammenstellung in Tabelle VIII ergibt, daß der unlösliche Anteil der Asche bei dem Rohkakao durchweg über 60 % betrug und schon durch Zusätze von weniger als 1 % Kaliumcarbonat unter 50 % herabgedrückt wurde. Im großen und ganzen sinkt dieser Wert um so mehr, je höher der Zusatz wird; Magnesiazusätze dagegen steigern ihn.

Daß die Alkalität des löslichen Anteiles der Asche einen Wert in dieser Frage nicht beanspruchen kann, habe ich nachgewiesen; ich übergehe daher auch die nach dem alten direkten Verfahren vergleichsweise ausgeführten Untersuchungen.

Hiernach wird man mit einiger Sicherheit einen Kakao, welcher alkalische Reaktion zeigt und, auf 100 g Masse mit 55 % Fett berechnet, Werte für A über 15,0 und für R unter 50 % besitzt, als mit Kalium- oder Natriumcarbonat behandelt bezeichnen können. Welches Salz vorliegt, würde eine Analyse der Asche ergeben können, da normale Kakaoasche nur wenig Natrium enthält.

Ist A über 15, dagegen R über 60 %, so ist auf eine Behandlung mit Magnesiumcarbonat zu schließen. Findet man R im Verhältnis zu A auffallend hoch so kann ein Gemisch von Alkali- und Magnesiumcarbonat angewendet worden sein

Die Berechnung der Höhe des Alkalizusatzes kann nach den obigen Darlegungen nur den Wert einer Schätzung besitzen und muß auf einer Bestimmung des Wertes A beruhen, den man um den für reinen Kakao gefundenen Mittelwert A = 5,0 vermindert. Der größte Fehler wird sich bei dieser Berechung theoretisch auf etwa 0,5 % Kaliumcarbonat ergeben. Wegen des in der Praxis in der Regel beim Veraschen eintretenden Alkalitätsverlustes und des im gleichen Sinne wirkenden Fehlers bei der Umrechung auf Kakaomasse mit 55 % Fett wird sich der Fehler der Schätzung nach der positiven Seite hin meist noch um 0,1 % verringern, d. h. der geschätzte Zusatz wird in der Regel selbst bei hoher natürlicher Alkalität nur um etwa 0,4 % zu hoch ausfallen, bei niedriger natürlicher Alkalität werden diese Umstände den notwendig sich ergebenden Minderbefund noch erhöhen. In dieser Weise berechnet, ergeben meine Versuche folgende Unterschiede zwischen den wirklichen und den durch die Schätzung ermittelten Zusätzen:

Kaliumcarbonat	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	Xa	Xb	XI
Geschätzt	2,12	1,56	0,76	3,04	1,84	0,82	2,42	2,64	2,12	0,29	0,66	0,58
Zugesetzt	1,85	1,49	1,25	3,32	2,51	1,13	2,02	2,51	1,69	0,85	1,29	0,68
Fehler	+0,27	+0,07	−0,49	−0,28	−0,67	−0,31	+0,40	+0,13	+0,43	−0,56	−0,63	−0,10

Es ist selbstverständlich, daß jede Erweiterung der Grenzen für A bei den Rohkakaos durch weitere Untersuchungen die Genauigkeit der Berechnung noch weiter herabsetzt

Für die Abschätzung des Zusatzes von Kaliumcarbonat kann man auch den prozentischen Wert von R zugrunde legen. Berechnet man aus den Versuchen mit Rohkakao die Menge des zugesetzten Kaliumcarbonates, welche in 100 Teilen der Asche enthalten sein sollte, und bringt diese Werte in Beziehung zu R, so ergibt sich, daß mit dem Fallen von R der Prozentsatz des berechneten Zusatzes ziemlich regelmäßig ansteigt. Die graphisch erhaltenen Mittelwerte zeigen etwa folgende Beziehungen:

In 100 Teilen Asche:								
Unlöslicher Anteil (R)	50	45	40	35	30	25	20	15 %
Kaliumcarbonat zugesetzt	15	20	25	31	38	46	54	64 „

Die Berechnung ist einfach. Ist z. B. gefunden: Gesamtasche, auf Kakaomasse berechnet, = 4,5 % und R = 25,0, so ist der Zusatz in 100 g Kakaomasse = 0,46 × 4,5 = 2,07 %.

Die Fehlergrenzen liegen bei dieser Schätzung etwa ebensoweit auseinander wie bei der auf Grund der Alkalität. Die mit Rohkakao ausgeführten Versuche ergeben für diese Schätzungsweise folgende Annäherung an die Wahrheit:

Kaliumcarbonat	I	II	IIIa	IIIb	IV	V	VI	VII	VIII	IX	Xa	Xb	XI
Geschätzt	1,8	1,5	1,2	2,2	3,3	2,7	1,5	1,8	2,8	1,7	0,8	1,5	0,8
Zugesetzt	1,85	1,49	1,25		3,32	2,51	1,13	2,02	2,51	1,69	0,85	1,29	0,68
Fehler	−0,05	0,0	0,0		0,0	+0,2	+0,4	−0,2	+0,3	0,0	0,0	+0,2	+0,1

Kakao des Handels.

Zur Untersuchung gelangten 25 in hiesigen Detailgeschäften eingekaufte, aus 20 Fabriken stammende und in der Originalverpackung der Fabriken befindliche Sorten von Kakao, ferner noch einige lose verkaufte Proben unbekannter Herkunft. Die nicht in Blechdosen verpackten Proben wurden sofort nach dem Einkauf in Glasgefäße eingeschlossen.

Die Ergebnisse der Untersuchung dieser Proben finden sich in Tabelle IX auf Seite 641.

Über die auf Kakaomasse mit 55 % Fett berechneten Werte ist folgendes zu bemerken: Der Gesamtaschengehalt liegt außer bei Probe No. 5 durchweg unter 5 %, z. T. sogar unter 4 %, sodaß aus diesem Werte ein Schluß auf einen Zusatz von anorganischen Stoffen höchstens bei Probe No. 5 gerechtfertigt wäre.

Der Wert A nähert sich nur bei den Proben No. 9, 17 und 23 dem normalen, in allen übrigen Fällen ist er so hoch, daß ohne Zweifel ein Zusatz von Alkalicarbonat angenommen werden kann. Der niedrige Gehalt an R läßt bei den Proben No. 1—8, 10 und 11, 14 und 15, sowie 18—29 den Schluß zu, daß zum Aufschließen Kalium- oder Natriumcarbonat verwendet worden ist, während bei Kakao No. 16 mit R = 65,0 und a_r = 29,8 zweifellos Magnesiumcarbonat zugesetzt ist. Kakao No. 9, 17 und 23 würde man als unbehandelt betrachten können, wenn dieser Annahme nicht die Werte R = 45,02, 58,4 und 38,0 widersprächen; wahrscheinlich liegt Behandlung mit wenig löslichem Carbonat vor. Bei No. 12 und 13 stehen A und R ebenfalls nicht im Einklang, vielleicht haben hier Gemische von Kalium- und Magnesiumcarbonat Verwendung gefunden.

Ein 0,1 % überschreitender Ammoniakgehalt findet sich nur bei den Proben No. 6, 8, 9, 22 und 23, von denen die beiden ersten zweifellos mit fixem Alkali behandelt

[Fortsetzung S. 642.]

Tabelle IX. Kakao des Handels.

No.	Herkunft	Wasser	Fett	Asche	Der Asche unlöslicher Anteil %		Gesamt-Alkalität für		In 100 g Masse mit 55 % Fett				Ammoniak in 100 g Handelskakao	Wahrscheinlicher Zusatz von K_2CO_3 zu 100 g Masse	
					in Wasser	in 10%-iger Salzsäure	1 g Asche	Asche aus 100 g Kakao	Asche	Alkalität der Asche: Gesamt-Asche	des unlöslichen Anteiles (a_r)	des löslichen Anteiles (a_l)	g	aus Gesamt-Alkalität —5,0 berechnet	auf Grund von R berechnet
1	Holland	5,92	28,5	7,60	22,9	0,51	5,94	45,1	4,78	28,4	13,1	14,8	—	1,6	2,3
2	Wandsbeck	7,42	14,4	8,30	29,7	0,68	7,18	59,6	4,37	31,3	9,7	21.9	0,053	1,8	1,7
3	Dresden	6,96	24,0	6,45	26,6	0,71	7.35	47,4	3,82	28,1	17,8	10,0	0,070	1,6	1,6
4	„	6,70	25,5	7,10	27,6	1.00	6,94	49,3	4,29	29,8	16,2	12,1	0,039	1,7	1,8
5	Berlin	8,40	20,9	9,18	24,5	0,82	8,27	75,9	5,22	43.2	8,6	32,1	0,035	2,6	2,5
6	Köln	6,82	29,6	6,60	25,9	0,89	5,58	36,8	4,22	23,5	15,7	7,5	0,122	1,3	1,9
7	Berlin	7,36	25,8	5,51	32,8	1,09	6,80	37,5	3,34	22,7	16,7	5,3	0,037	1,2	1,1
8	Hamburg	7,56	28,5	5,77	29,5	0,85	5,70	32,9	3,39	19,3	13,2	5,7	0,156	1,0	1,3
9	„	7,44	19,2	5,76	45,0	1,73	3,70	21,3	3,21	11,9	9,3	2,4	0,316	—	—
10	Altona	6,60	24,6	7,45	21,5	1,10	8.11	60,5	4,45	36,1	18,5	17,4	0,042	2,1	2,4
11	Amsterdam	6,30	30,3	6,20	30,4	1,06	6,11	37,9	4,00	24,5	11,3	13,0	0,063	1,3	1,4
12	Hamburg	6,54	24,8	6,92	47,2	2,48	5,60	38,7	4,14	23,2	12,8	10,3	0,051	1,2	0,7
13	„	6,56	26,0	6,59	46,6	1,64	5,86	38,6	4,01	23,5	12,3	10,7	0,041	1,3	0,7
14	Berlin	5,81	29,6	7,02	21,3	0,66	7,56	53,1	4,49	33,9	14,8	18,2	0,039	2,0	2,3
15	„	6,30	29,6	7,21	23,1	0,36	7,19	51,8	4,60	33,1	12,2	18,6	0,046	1,9	2.3
16	„	6,61	23,1	6,07	65,0	0,63	10,39	63,1	3,55	36,9	29,8	6,0	0,063	—	—
17	„	5,25	24,9	5,63	59,8	3,29	4,61	25,9	3,37	15,5	12,0	2,4	0,056	—	—
18	Magdeburg	6,67	19,1	7,25	24,1	—	7,10	51,5	4,04	28,7	16,7	11,2	—	1,6	1,9
19	Amsterdam	4,33	27,7	6,63	25,0	0,59	6,99	46,3	4,13	28,9	14,6	13,5	0,039	1,6	1,9
20	Schweiz	4,41	31,2	6,52	25,3	0,63	5,27	34,4	4,26	22,4	16,6	6,3	0.034	1,2	1,9
21	Hannover	6,66	25,5	7,58	25,3	0,54	6,58	49.9	4,58	30,1	11,6	17,7	0,061	1,7	2,1
22	Altona	8,95	17,8	6,69	31,5	1,42	6,14	41,1	3,66	22,5	—	—	0,117	1,2	1,3
23	Halle	8,14	24,4	6,43	38,0	0,43	3,21	20,6	3,83	12,3	—	—	0,119	0,5	1,0
24	Leipzig	8,09	22,1	6,50	29,2	0,66	5,37	34,9	3,75	20,1	—	—	0,049	1,0	1,5
25	„	8,56	19,7	6,24	24,9	0,78	7,25	45,2	3,50	25,4	—	—	0,039	1,4	1,6
26	—	8,31	22,8	7,53 [1]	29,2 [1]	6,83	6,87 [1]	51,7	4,39	30,2	—	—	0,083	1,7	1,8
27	Dresden	3,40	20,4	9,04	18,8	0,57	8,25	74,6	5,11	42,2	—	—	normal	2,6	2,9
28	Halle	4,32	20,5	5,96	24,9	0,57	5,70	34,0	3,37	19,2	—	—	—	1,0	1,5
29		6,34	22,4	7,65 [1]	30,6 [1]	5,42	6,84 [1]	52,3	4,44	30,4	—	—	normal	1,7	1,6

[1]) Sandfrei.

[Fortsetzung von S. 640.]
sind; bei No. 9 ist eine Behandlung mit Ammoniak als sicher anzunehmen, für die anderen als sehr wahrscheinlich. In diesem Punkte wäre eine Erweiterung unserer Erfahrungen sehr wünschenswert.

Zur Vorprüfung auf den Ammoniakgehalt wurden 2 g Kakaopulver mit 0,1 g Magnesiumoxyd und etwa 10 ccm Wasser in einem Kölbchen zu einem dünnen Brei angerührt und das Kölbchen mit einem Stopfen verschlossen, in dessen unteren Teil ein angefeuchteter Streifen von violettem oder rotem Lackmuspapier eingeklemmt war. Bei den Proben mit geringem Ammoniakgehalt blieb das Papier innerhalb 10 Minuten entweder unverändert oder es trat nur eine sehr geringe Bläuung ein, während bei den Proben No. 6, 8, 9, 16, 22, 23 und 26 mehr oder weniger kräftige Bläuungen sich entwickelten, sodaß diese von vornherein als stärker ammoniakhaltig erkannt werden konnten.

Zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks wurden 10 g Kakao mit 0,5 g Magnesiumoxyd vermischt, mit 250 ccm Wasser in einen Kolben von 1 l Inhalt gebracht und von dem Gemisch etwa 100 ccm in titrierte Säure über doppeltem Drahtnetz unter Anwendnng eines Pilzbrenners abdestilliert; Stutzer[1]) ist ähnlich verfahren. Das Gemisch schäumt stark, destilliert aber ruhig ab. Vergleichsweise wurde in einigen Fällen im Wasserdampfstrom destilliert und auch ohne Magnesiazusatz die Bestimmung versucht. Wie die folgende Zusammenstellung zeigt, ergaben sich bei der Destillation im Wasserdampfstrom fast dieselben Werte wie bei direkter Destillation, dagegen fielen, wie zu erwarten war, die Werte bei Fortlassung der Magnesia viel niedriger aus als bei Magnesiazusatz.

	g Ammoniak in 100 g Kakao		
	No. 6	No. 8	No. 9
Direkt destilliert	0,122	0,156	0,316
Mit Wasserdampf destilliert . . .	—	0,154	0,302
Ohne MgO-Zusatz destilliert . . .	0,068	—	0,088

Daß bei der Destillation ohne Magnesiazusatz die Ammoniakausbeute von der etwa stattgehabten Alkalibehandlung abhängig sein wird, ist anzunehmen, daher erscheint mir der Vorschlag, den ich in Zipperer's Buch[2]) finde, den Kakao ohne alkalischen Zusatz, nur mit Wasser für die Ammoniakbestimmung zu destillieren, nicht empfehlenswert.

Berechnet man schließlich auf Grund des Wertes A annähernd die Mengen von Alkalicarbonat, welche der Kakaomasse beim Aufschließen zugesetzt worden sind, so ergeben sich im allgemeinen, sowohl für deutsche als auch für ausländische Fabriken, nur mäßige Mengen von 1—2 %, nur bei dem deutschen Kakao No. 5 wird der Wert von 2% erheblich überschritten, der Wert von 3 % jedoch noch nicht erreicht.

Die Berechnung der Zusätze auf Grund des Wertes von R nach S. 639 ergibt in vielen Fällen eine befriedigende Übereinstimmung mit der Schätzung auf Grund der Alkalität, in anderen Fällen Unterschiede bis zu 0,7%.

Wir stehen somit vor der Tatsache, daß eine befriedigende Lösung der Aufgabe der Ermittelung des Alkalizusatzes bislang nicht hat gefunden werden können,

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 513.

[2]) Zipperer, Die Schokoladen-Fabrikation, 2. Aufl. S. 251.

wenn auch die hier versuchten wesentlich richtiger als die bisher angewendeten sein dürften. Dieser Mangel muß die Durchführung der Ausführungsbestimmungen zu dem Gesetz, betr. die Vergütung des Kakaozolles vom 22. April 1892, erschweren, wonach „Kakaopulver (Kakaomasse in Pulverform, mehr oder weniger entölt) . . bei der Herstellung zugesetzte Alkalien und medizinische Stoffe bis zu 3 vom Hundert enthalten“ darf. Das zur Ermittelung des Zusatzes vorgeschriebene Verfahren [1]) kann zuverlässige Ergebnisse nicht liefern, meine eigenen Verfahren gestatten nur eine annähernde Schätzung. Vielleicht ist es zweckmäßig, in Ergänzung dieser Bestimmungen einen Höchstwert für die Alkalität der Asche, bezogen auf 100 g Kakaomasse mit 55 % Fett festzusetzen. Die angeführte Bestimmung scheint mir übrigens für entölten Kakao mit beliebigem Fettgehalte zu gelten, während die von Beckurts vertretenen Abänderungsvorschläge des Ausschusses zu den „Vereinbarungen“ einen Zusatz von 3 % Alkalien zur Kakaomasse im Auge haben, also für den fertigen Kakao wesentlich mehr zulassen würden. Die vorliegenden Untersuchungen der Originalmuster von Kakao aus den verschiedensten Fabriken lassen erkennen, daß dem Bedürfnis mit einem Zusatze von höchstens 2 g Kaliumcarbonat zu 100 g Kakaomasse im allgemeinen genügt sein würde, doch enthalte ich mich hier eines bestimmten Vorschlages.

Beobachtungen über die Einwirkung der kohlensauren Alkalien auf den Kakao bei dem sogenannten Aufschließen.

Die Reaktion des Rohkakaos ist von allen Forschern übereinstimmend sauer gefunden worden; der mit Alkalien aufgeschlossene Handelskakao reagiert nach Forster[2]), Mansfeld[3]) und Hüppe[4]) amphoter oder jedenfalls nicht alkalisch. Forster ist der Meinung, daß die Alkalien im aufgeschlossenen Kakao nicht in Form von kohlensauren Salzen, sondern von Phosphaten und in geringen Mengen von pflanzensauren Salzen vorhanden sind. Mansfeld schreibt die von ihm beobachtete amphotere Reaktion wässeriger Auszüge aus holländischem Kakao ebenfalls Phosphaten zu. Die dunkle Farbe solcher Auszüge erklärt er damit, daß bei der Behandlung der Kakaobohnen mit Alkalien ein sauer reagierender Körper, die Kakaogerbsäure, neutralisiert wird und in eine leichter lösliche Verbindung übergeht, welche eine dunkle Lösung liefert. Die Neutralisation erfolgt unter Entweichen von Kohlensäure, sodaß der aufgeschlossene Kakao das Kalisalz der vorhandenen Säure enthält. Hüppe schließt aus Mansfeld's und eigenen Untersuchungen über den hohen Phosphorsäuregehalt der Kakaoasche „ohne weiteres, daß saure Phosphate vorhanden sein müssen“. Nach einem Versuche von Gautier liefere alkalisierter holländischer Kakao beim Kochen mit Alkalicarbonat noch Kohlensäure, womit die Gegenwart einer freien Säure erwiesen sei. Den übrigen Ansichten Mansfeld's stimmt Hüppe ebenfalls zu, betont aber auf Grund theoretischer Erwägungen, daß außer der Bildung von basischen Phosphaten aus den sauren noch die Bildung von neutralen Salzen organischer Säuren angenommen werden müsse. Die amphotere Reaktion ist nach Hüppe wesentlich den Phosphaten zu verdanken, und in dieser Hinsicht verhalte sich der

[1]) Diese Zeitschrift 1903, 6, 1083.
[2]) Hygienische Rundschau 1900, 10, 312.
[3]) Österr. Chem-Ztg., 1904, 7, 175.
[4]) Hüppe, Untersuchungen über Kakao u. s. w. Berlin 1905, Verlag von A. Hirschwald

nach dem van Houten'schen Verfahren aufgeschlossene Kakao ganz ähnlich wie Kuhmilch.

Bei genauer Betrachtung dieser Erörterungen erkennt man leicht, daß ihnen ausreichende, experimentelle Grundlagen fehlen; wenn auch eine eingehende, experimentelle Behandlung dieser Fragen außerhalb meines Themas lag, so schien mir dies doch in einigen Punkten wünschenswert.

Die Reaktion der Roh- und Handelskakaos wurde zunächst in der Weise geprüft, daß 2 g des Pulvers mit etwa 10 ccm heißem Wasser übergossen, verrührt und dann etwa eine viertel Stunde auf dem Wasserbade erhitzt wurden.

Ein Tropfen der überstehenden Lösung wurde nach dem Absetzen auf empfindliches, violettes Lackmuspapier gebracht, nach etwa 5 bis 10 Sekunden durch Abstreichen entfernt und hierauf eine etwa eingetretene Veränderung der Farbe des Papiers festgestellt. Bei allen geprüften Rohkakaos erhielt ich auf diese Weise eine saure Reaktion, bei fast allen Handelskakaos eine deutliche Bläuung des Papiers, somit eine alkalische Reaktion, nur bei dem Kakao No. 17, der wahrscheinlich mit wenig Magnesia oder Alkalicarbonat aufgeschlossen ist, trat dagegen eine deutlich saure Reaktion auf. Eine amphotere Reaktion habe ich nie feststellen können. Somit zeigt der mit Alkalicarbonat oder Magnesia aufgeschlossene Kakao im allgemeinen nach diesen Versuchen eine alkalische Reaktion.

Auf einen Gehalt an Kohlensäure wurde der Kakao No. 1, der Typus der holländischen Marken untersucht: 10 g des Pulvers wurden mit 50 ccm Wasser und 2 ccm Schwefelsäure von 20 % im Wasserdampfstrom, welcher kohlensäurefrei war, destilliert und das Destillat verlustlos in Barytwasser geleitet. Der entstandene Niederschlag entsprach nach titrimetrischer Prüfung 0,3 ccm Normalsäure, der Kakao lieferte also nur 0,066 % CO_2, war also praktisch fast frei von Carbonaten. Auch der mit den größten Mengen von Alkalicarbonat behandelte deutsche Kakao bekannter Herkunft enthielt nur 0,057 % CO_2.

Tabelle X.

Entwickelung von Kohlensäure beim Erhitzen von Rohkakao mit Kaliumcarbonat.

Art der Behandlung	Dauer des Erhitzens	Aus 100 g Kakao Kohlensäure in	
	Stunden	ccm N.-Säure	g
a) 5 g Kakao V mit 2,5 ccm 1/2 N.-Kaliumcarbonatlösung in einer kleinen Retorte im Wasserbade, unter Durchleiten von kohlensäurefreier Luft erhitzt, Gase durch titriertes Barytwasser geleitet	1/2	22,4	0,493
b) Nach dem Stehen über Nacht zerkleinert, mit 2,5 ccm Wasser durchgeknetet, weiter wie bei a	1 1/4	5,8	0,128
c) Nach Zusatz von 2,5 ccm 1/2 N.-Kaliumcarbonat wie bei a behandelt	2	25,0	0,550
d) wie bei a	1	6,8	0,150
			1,321 g CO_2
			= 4,12 g K_2CO_3

e) auf weiteren Zusatz von Kaliumcarbonatlösung folgt erneute reichliche Kohlensäureentwickelung

Nach diesen Befunden mußte, wie auch der frühere, von Hüppe angeführte Versuch von Gautier erwarten ließ, der Rohkakao bei der Behandlung mit Alkalicarbonat Kohlensäure frei machen. Meine Versuche mit Kakao V, deren Einzelheiten in der vorstehenden Tabelle X zusammengestellt sind, ergaben, daß mit Leichtigkeit größere Mengen von Kaliumcarbonat von dem Kakao zerlegt wurden. Daß sogar mehr Kohlensäure erhalten als zugesetzt wurde, ist wahrscheinlich auf Kohlensäureanziehung beim Stehen der Masse über Nacht in offenen Gefäßen, vielleicht auch auf andere Vorgänge in der Substanz zurückzuführen. Beiläufig sei bemerkt, daß nach dem ersten Erhitzen mit Alkalicarbonat der Rohkakao ein schönes Aroma und eine dunkle Farbe annahm, bei weiterer Behandlung nach dem dritten Zusatz machte das Aroma einem unangenehmen, brenzlichen Geruche Platz, sodaß der erste Zusatz von etwa 1,7% schon das zweckmässige Maximum darstellen dürfte.

Mit der Kohlensäure gingen basische Produkte über, welche in einem vorgelegten U-Rohr mit Schwefelsäure einen krystallinischen Beschlag bildeten, ihre Menge entsprach bei Versuch c und d 0,09 ccm N.-Salzsäure. Hiernach kann als sicher gelten, daß der mit Alkalicarbonat rationell aufgeschlossene Kakao Carbonate nur in praktisch zu vernachlässigenden Mengen, dafür Salze oder ähnliche Verbindungen des Alkalis mit anderen Stoffen der Kakaomasse enthält. Seife konnte ich zwar in dem mit übermäßigen Mengen Alkali behandelten Produkt der obigen Versuche nachweisen, nicht aber in dem vergleichsweise untersuchten holländischen, mit Alkalicarbonat aufgeschlossenen Kakao No. 1.

Von Interesse erschien mir auch die Frage der Löslichkeit der aufgeschlossenen Kakaos, die Stutzer[1]) und alle vorhin genannten Autoren behandelt haben. Sie experimentieren dabei nicht, sondern vergleichen nur einzelne Handelsmarken. Das Laboratoriumsexperiment ist zwar auch unvollkommen, bietet jedoch den Vorteil, daß man der Identität des Ausgangsmaterials sicher ist.

10 g des möglichst fein zerriebenen Kakaos IX wurden mit 5 ccm $^1/_2$ N.-Kaliumcarbonatlösung gut durchgeknetet, in bedeckter Schale eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, getrocknet, wieder zerrieben und sodann mit 200 ccm Wasser im Kolben unter häufigerem Umschwenken 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde zu 250 ccm aufgefüllt und über Nacht stehen gelassen. Im Filtrate wurde der Trockenrückstand, die Asche und in der letzteren die Phosphorsäure bestimmt.

Mit Rücksicht auf die von Forster, Mansfeld und Hüppe geäußerte Ansicht, der man wohl eine ziemlich allgemeine Herrschaft wird zuerkennen müssen, daß nämlich die Phosphorsäure in Form von saueren Phosphaten im Kakao vorhanden ist und bei der Zerlegung des Carbonates bei der Aufschließung die Hauptrolle spielt, prüfte ich auch den wässerigen Auszug selbst auf Phosphorsäure.

Alle diese Untersuchungen wurden in gleicher Weise an dem unbehandelten Kakao IX sowie an dem Handelskakao No. 1 durchgeführt; die Ergebnisse enthält die nachfolgende Tabelle XI.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 368 u. 1892, 510.

Tabelle XI.

Einfluß der Behandlung mit Kaliumcarbonat auf die Kakaosubstanz.

Bestandteile		Kakao IX unbehandelt	Kakao IXa 100 Teile Kakao + 1,72 g K_2CO_3	No. 1. van Houten's Kakao, berechnet auf Kakaomasse mit 55% Fett
In 100 Teilen Kakao berechnet auf Masse mit 55% Fett	Wasserlöslicher Anteil . . .	16,3	23,5	14,3
	mit Asche . . .	3,0	3,90	3,71
	enthaltend P_2O_5 .	0,82	0,62	0,53
	Asche im ganzen	3,24	4,91	4,78
	darin P_2O_5 . . .	1,044	1,044	—
	P_2O_5 im wasserlöslichen Anteil	nicht nachweisbar		
Von 100 Teilen Asche	finden sich im Extrakt . . .	92,6	79,4	77,6
	sind in Wasser bei Behandlung der Asche selbst löslich . .	39,1	68,0	77,1

Hiernach wurde durch die Behandlung mit Kaliumcarbonat die Extraktausbeute tatsächlich erhöht, dagegen die Menge der in den Auszug übergehenden Mineralstoffe nur um wenig mehr als die Hälfte des zugesetzten Kaliumcarbonats vermehrt; die Menge der Phosphorsäure in der Asche des Auszuges erfuhr eine starke Verminderung. Bemerkenswert ist, daß mehr als neun Zehntel der gesamten Mineralstoffe des unbehandelten Kakaos in den Auszug übergingen, während umgekehrt die Asche des unbehandelten Kakaos selbst nur etwa 40 % wasserlösliche Anteile enthielt. Da der Kakao an anorganischen Basen hauptsächlich Magnesium und Kalium enthält, so müssen fast ausschließlich lösliche Magnesium- und Kaliumverbindungen in dem Kakao enthalten sein.

Am meisten überrascht der Befund, daß Phosphorsäure in den Auszügen nicht nachzuweisen war. Je 50 ccm der Auszüge aus den Kakaos IX und No. 1 wurden mit 2 g Citronensäure versetzt und mit Ammoniak und Magnesiamischung wie üblich behandelt. Der erhaltene Niederschlag wog in beiden Fällen nur 0,8 mg. Als das Filtrat nunmehr zur Prüfung mit einer Lösung von 7,7 mg Phosphorsäure (P_2O_5) vermischt wurde, betrug der als Magnesiumpyrophosphat betrachtete Niederschlag 0,0163 g entsprechend 0,0104 g P_2O_5, ein Beweis, daß bei Gegenwart von fertiger Phosphorsäure Fällung hätte eintreten müssen. Den Auszug des mit Kaliumcarbonat behandelten Kakaos IX prüfte ich auch noch in der Weise, daß 50 ccm mit Chlorcalcium gefällt, der Niederschlag nach dem Auswaschen mit Citronensäurelösung digeriert wurde und das Filtrat hiervon auf Phosphorsäure untersucht wurde. Es entstand kein Niederschlag des Magnesiumsalzes. Schließlich wurde noch ein fettfreier Rückstand aus 5 g des Rohkakaos VIII kalt mit Citronensäurelösung ausgezogen. Auch in diesem Auszuge war fertiggebildete Phosphorsäure nicht nachzuweisen.

Hiermit dürfte bewiesen sein, daß fertiggebildete Phosphorsäure in den untersuchten Kakaos nicht vorhanden war, wohl aber enthielten die wässerigen Auszüge Phosphor in anderer Form in reichlichen Mengen. Weitere Untersuchungen werden lehren, ob diese Beobachtungen verallgemeinert werden dürfen. Erwähnt sei aus den einschlägigen Mitteilungen der Literatur, daß z. B. W. Windisch und

W. Vogelsang[1]) festgestellt haben, daß in der Gerste anorganische Phosphorsäure nicht vorhanden ist, vielmehr erst durch die Verarbeitung bei der Bierbereitung entsteht. Solche Tatsachen zeigen, daß man bei Erörterungen über die Zusammensetzung unserer Nahrungs- und Genußmittel nichts als gegeben betrachten sollte, was nicht durch strenge Untersuchungen erwiesen ist.

1) Diese Zeitschrift 1907, **14**, 368; Referat aus Wochenschrift für Brauerei 1906, **23**, 516—519 u. 556—558.

Über eine erhebliche Fehlerquelle bei der Bestimmung des Coffeins nach dem Verfahren von Juckenack und Hilger.

Von

K. Lendrich und **R. Murdfield.**

Mitteilung aus dem Staatlichen Hygienischen Institut zu Hamburg.

[Eingegangen am 27. September 1908.]

Im Verlaufe unserer Untersuchungen über „Coffeinfreien Kaffee"[1]) konnten wir feststellen, daß das Verfahren von Juckenack und Hilger zur Bestimmung des Coffeins in der gegebenen Vorschrift weder zu absolut noch zu relativ richtigen Werten führt.

Das genannte, in die „Vereinbarungen" aufgenommene und daher vielfach angewendete Verfahren ist bereits von Gadamer[2]), Waentig[3]) und anderen Autoren[4]) einer kritischen Prüfung mit dem übereinstimmenden Ergebnis unterzogen worden, daß im Vergleiche mit anderen Verfahren nach Juckenack und Hilger stets weniger Coffein gefunden wurde, gleichgültig ob die Bestimmung in Tee, rohem oder geröstetem Kaffee, Kolanüssen und deren Präparaten oder anderen coffeinhaltigen Drogen vorgenommen wurde. Wenig übereinstimmend sind dagegen die Ansichten dieser Forscher über die Ursachen ihrer Befunde.

Gadamer fand im Tee nach dem Verfahren von C. C. Keller[5]) stets wesentlich mehr Coffein als nach Juckenack und Hilger und kommt, da das nach Keller gewonnene Coffein wesentliche Verunreinigungen, wie er durch besondere Versuche feststellte, nicht enthielt, zu dem Schlusse, daß die nach Juckenack und Hilger erhaltenen Werte nicht den wahren Coffeingehalt angeben. Die Ursache der nach dem letztgenannten Verfahren gefundenen zu niedrigen Werte ist nach Gadamer's Ansicht darin zu suchen, daß durch die vorgeschriebene Auskochung mit Wasser eine völlige Erschöpfung des Tees an Coffein nicht erzielt wird, sodaß bei Verwendung

1) Diese Zeitschrift 1908, **15**, 705.
2) Arch. der Pharm. 1899, **237**, 58.
3) Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1906, **23**, 315.
4) Vergl. A. Beitter, Ber. Deutsch. Pharm. Gesellsch. 1901, **11**, 334 und J. Katz daselbst 1902, **12**, 250.
5) Ber. Deutsch. Pharm. Gesellsch. 1897, **7**, 105.

eines aliquoten Teiles der gewogenen und filtrierten Flüssigkeitsmenge zu wenig Coffein zur Bestimmung gelangen müsse. Eine weitere Fehlerquelle vermutet Gadamer in einer mangelhaften Extraktion der getrockneten, durch Aluminiumhydroxyd und aufgeschlämmtes Filtrierpapier hergestellten Aufsaugungsmasse durch Tetrachlorkohlenstoff, „wie denn überhaupt die Extraktion eingedampfter und durch irgend ein Medium in Verteilung gehaltener trockener Extrakte etwas Mißliches an sich hat." Jedenfalls kommt Gadamer auf Grund seiner Versuchsergebnisse zu dem Schlusse, daß noch andere Umstände den in der wässerigen Extraktion liegenden Hauptfehler der Methode vergrößern, „vielleicht beruhen dieselben im wesentlichen darin, daß in völlig trockenen Extrakten, die noch Gerbstoff enthalten, das als Tannat vorhandene Coffein durch Chloroform oder Vierfach-Chlorkohlenstoff nicht mit ausgezogen wird."

Ebenso bezweifeln A. Beitter und J. Katz, daß durch das Auskochen mit reinem Wasser das Coffein den coffeinhaltigen Drogen quantitativ entzogen werde, ohne für ihre Ansicht Beweise durch endgültige Versuche zu erbringen. Waentig vermutet den Hauptfehler des Verfahrens insofern in der Herstellung des wässerigen Auszuges, als er annimmt, daß durch die vorgeschriebene, mit Aluminiumacetat und Natriumbicarbonat in der wässerigen Auskochung bewirkte voluminöse Fällung ein Teil des gelösten Coffeins mitgerissen werde; er kommt zu dieser Annahme, weil nach seinem Versuche ein im Kaffeeaufguß erzeugter, voluminöser Bleiniederschlag diese Eigenschaft besaß. Andererseits stellte Gadamer durch Versuche mit tanninhaltigen wässerigen Coffeinlösungen fest, daß aus diesen nur unwesentliche Spuren von Coffein durch einen mit Aluminiumacetat und Natriumbicarbonat erzeugten Niederschlag mitgerissen wurden.

Ferner wurde von Waentig in Übereinstimmung mit Gadamer festgestellt, daß durch die vorgeschriebene 8—10-stündige Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff der getrockneten Aufsaugungsmasse das Coffein nicht vollkommen entzogen wurde, da durch eine zweite mit Chloroform ausgeführte Extraktion neben öligen braunen Verunreinigungen noch Coffein in kleinen Mengen erhalten werden konnte, das als solches durch die Amalinsäurereaktion nachzuweisen war.

Die berechtigten Zweifel, die mithin in bezug auf die praktische Brauchbarkeit des Juckenack-Hilger'schen Verfahrens bestehen, gaben uns Veranlassung, an dem uns seinerzeit zur Verfügung stehenden reichhaltigen und verschiedenartigen Material das Verfahren einer kritischen Prüfung zu unterziehen und der offenbar vorhandenen Fehlerquelle desselben nachzuforschen.

Da wir im Verlaufe unserer Ausführungen auf die Einzelheiten der Methode von Juckenack und Hilger näher eingehen müssen, halten wir es für angezeigt, die in den „Vereinbarungen" gegebene Vorschrift der Methode im Wortlaute hier anzuführen:

20 g fein gemahlener Kaffee werden mit 900 g Wasser bei Zimmertemperatur in einem Becherglase einige Stunden aufgeweicht und dann unter Ersatz des verdampfenden Wassers vollständig ausgekocht, wozu bei Rohkaffee 3 Stunden, bei geröstetem Kaffee 1½ Stunden erforderlich sind. Man läßt dann auf 60—80° erkalten, setzt 75 g einer Lösung von basischem Aluminiumacetat (7,5—8%-ig) und während des Umrührens allmählich 1,9 g Natriumbicarbonat zu, kocht nochmals etwa 5 Minuten auf und bringt das Gesamtgewicht nach dem Erkalten auf 1020 g. Nun wird filtriert, 750 g des völlig klaren Filtrates, entsprechend 15 g Substanz, werden mit 10 g gefälltem, gepulvertem Aluminiumhydroxyd und mit etwas mittels Wassers zum Brei angeschütteltem Filtrierpapier unter zeitweiligem Umrühren im Wasserbade eingedampft, der Rückstand im Wassertrockenschrank völlig ausgetrocknet und im Soxhlet'schen

Extraktionsapparat 8—10 Stunden mit reinem Tetrachlorkohlenstoff ausgezogen. Als Siedegefäß dient zweckmäßig ein Schott'scher Rundkolben von etwa 250 ccm, der auf freiem Feuer über einer Asbestplatte erhitzt wird. Der Tetrachlorkohlenstoff, der stets völlig farblos bleibt, wird schließlich abdestilliert, das zurückbleibende ganz weiße Coffein im Wassertrockenschrank getrocknet und gewogen. Die so erhaltenen Zahlen sind in der Regel ohne weiteres verwendbar, doch ist es sehr zu empfehlen, die Koffeinbestimmung immer durch die Stickstoffbestimmung zu kontrollieren.

Um auf die bereits erwähnten Ansichten früherer Autoren über die Fehlerquelle des Verfahrens von Juckenack und Hilger näher eingehen zu können, müssen wir einige unserer Versuchsergebnisse vorausschicken, die gleichzeitig den Beweis für unsere Behauptung erbringen, daß es unmöglich sei, nach der Vorschrift des genannten Verfahrens absolut oder auch nur relativ richtige Coffeinwerte zu erhalten.

Die in der nachstehenden Tabelle I aufgeführten Ergebnisse über den Coffeingehalt von 10 verschiedenen Sorten gerösteten Kaffees sind in der Weise erhalten worden, daß Doppelbestimmungen einerseits nach dem Verfahren von Juckenack und Hilger, andererseits nach einer von uns — in Kenntnis der wahren, lediglich in der Extraktion im Soxhlet-Apparat liegenden Fehlerquelle — vorgenommenen Erweiterung dieses Verfahrens, worauf wir später zurückkommen werden, ausgeführt worden sind.

Tabelle I.

Ergebnisse der Coffeinbestimmung in gerösteten natürlichen Kaffees nach dem Verfahren von Juckenack und Hilger (berechnet aus dem Stickstoffgehalt des extrahierten Rohcoffeins).

Bezeichnung des Kaffees	I Nach der Vorschrift der „Vereinbarungen"		II Nach einer von uns vorgenommenen Erweiterung		
	1. Bestimmung	2. Bestimmung	1. Bestimmung	2. Bestimmung	Mittelwert
Costarica . .	0,704 %	0,698 %	1,173 %	1,178 %	1,176 %
Santos . . .	1,109 „	0,874 „	1,210 „	1,213 „	1,212 „
Bahia	0,689 „	0,779 „	1,181 „	1,150 „	1,166 „
Liberia . . .	0,755 „	0,898 „	1,437 „	1,378 „	1,405 „
Guatemala . .	1,029 „	—	1,260 „	—	1,260 „
Neu-Granada .	0,784 „	0,831 „	1,217 „	1,209 „	1,213 „
Usambara . .	0,663 „	0,640 „	1,101 „	1,156 „	1,129 „
Rio	0,705 „	0,560 „	1,069 „	1,056 „	1,063 „
Campinas 900 .	0,909 „	—	1,173 „	—	1,173 „
Campinas 1000	0,764 „	—	1,143 „	—	1,143 „

Wie aus dieser Zusammenstellung ersichtlich ist, zeigen die nach unserer Erweiterung des Verfahrens von Juckenack und Hilger erhaltenen Werte in den Doppelbestimmungen gute Übereinstimmung. Diesen Befunden gegenüber sind die nach dem Verfahren von Juckenack und Hilger in der ursprünglichen Vorschrift

erhaltenen Werte stets wesentlich niedriger, betragen nur 52,7 (Rio 2) bis 91,5 (Santos 1) Prozente der nach unserer Erweiterung gefundenen Mittelwerte und können daher nicht absolut richtig sein. Ferner zeigen die nach Juckenack und Hilger erhaltenen Zahlen in den Doppelbestimmungen mehr oder minder wesentliche Unterschiede, welche zwischen 0,5 % (Costarica) und 18,5 % (Santos) der genannten Mittelwerte schwanken, sodaß sie auch auf relative Richtigkeit keinen Anspruch erheben können.

Noch ungünstiger für das Verfahren von Juckenack und Hilger waren die Ergebnisse unserer Vergleichsversuche bei „Coffeinfreiem Kaffee". Hierbei erhielten wir nach diesem Verfahren zuweilen noch nicht 10 %, in anderen Fällen bis zu 75 % der nach dem erweiterten Verfahren für den Coffeingehalt der Kaffees gefundenen Mittelwerte. In den Doppelbestimmungen betrugen die Unterschiede bis zu 60 % dieser Mittelwerte.

Wenn schon nach unseren bisherigen Versuchen eine weitere Beweisführung für die Richtigkeit unserer Behauptung nicht erforderlich zu sein schien, so hielten wir dennoch eine Nachprüfung unserer Befunde von anderer Seite für angezeigt, um endgültig festzustellen, daß die von uns nach Juckenack und Hilger erhaltenen fehlerhaften Coffeinwerte nicht etwa durch die Arbeitsweise des einzelnen, sondern durch einen grundsätzlichen Fehler des Verfahrens verursacht werden.

Auf unsere Veranlassung unternahmen es daher fünf Kollegen des hiesigen Instituts, in einem und demselben Kaffee unabhängig voneinander nach der Vorschrift von Juckenack und Hilger das Coffein zu bestimmen. Die Ergebnisse ihrer Untersuchungen waren folgende:

Es fanden A 0,598, B 0,689, C 0,559, D 0,553 und E 0,877 % Coffein, berechnet aus dem Stickstoffgehalte des Rohcoffeins.

Der wahre Coffeingehalt des für diese Versuche verwendeten Kaffees betrug im Mittel mehrerer Bestimmungen, die nach unserer Erweiterung des Verfahrens von Juckenack und Hilger sowie nach einem neuen Verfahren — das im hiesigen Institut ausgearbeitet wird und demnächst hier veröffentlicht werden soll — ausgeführt wurden, 1,15 %. Mithin wurden von A 52,0, von B 59,9, von C 48,6, von D 48,1 und von E 76,3 % des wahren Coffeingehaltes gefunden.

Eine in der Arbeitsweise des einzelnen liegende Fehlerquelle ist hiernach ausgeschlossen. Die Ursache der nach Juckenack und Hilger erhaltenen unrichtigen Coffeinwerte ist mithin lediglich in der Methode selbst bedingt.

Nach den erwähnten Arbeiten früherer Autoren wären die Fehlerquellen des Verfahrens zu suchen:

1. in einer unvollkommenen Auslösung des Coffeins aus der Droge durch die vorgeschriebene Auskochung mit Wasser;
2. in einem Mitreißen von Coffein durch den in der wässerigen Auskochung erzeugten Aluminiumniederschlag;
3. in einer — vielleicht durch die Gegenwart von Tannaten bedingten — ungenügenden Extraktion der völlig trockenen Aufsaugungsmasse durch Tetrachlorkohlenstoff.

Die Richtigkeit der ersten, besonders von Gadamer aber auch von Beitter und Katz vertretenen Ansicht erschien nach den bis heute hierüber vorliegenden Erfahrungen und auch nach unseren Befunden wenig wahrscheinlich. Gadamer's dahingehende Schlußfolgerungen aus seinen an Tee durchgeführten Versuchen beruhen auf der Annahme, daß das C. C. Keller'sche Verfahren richtige Coffeinbestimmungen

ergibt und können insofern nicht mehr volle Geltung haben, als Waentig später festgestellt hat, daß das Keller'sche Verfahren, wenigstens für gerösteten Kaffee, stets zu hohe Werte liefert. Beitter hat in dieser Hinsicht bestimmte, für das Verfahren von Juckenack und Hilger beweiskräftige Versuche nicht angeführt und auch Katz hat seine Ansicht durch besondere Versuche nicht gestützt.

Wenn mithin gültige Beweise für die Richtigkeit der Ansicht, daß in der Auskochung der Droge die Fehlerquelle des Verfahrens von Juckenack und Hilger zu suchen sei, nicht mehr vorliegen, so erschien es uns ferner wegen der bekannten leichten Löslichkeit des Coffeins in heißem Wasser und der Unbeständigkeit seiner Salze in wässeriger Lösung von vornherein wenig wahrscheinlich, daß hierdurch die fehlerhaften Ergebnisse des Verfahrens herbeigeführt würden. Insbesondere können die von uns festgestellten erheblichen Unterschiede in den Doppelbestimmungen durch die Auskochung nicht bedingt sein, da dieselbe in bezug auf Zeit und Menge genau vorgeschrieben ist und daher stets unter denselben Bedingungen vor sich gehen muß.

Aus denselben Gründen können diese Unterschiede auf einer Eigenschaft des Aluminiumniederschlages, Coffein mitzureißen, nicht beruhen. Schließlich bekundet der bereits erwähnte Versuch Gadamer's, daß durch einen in wässerigen tanninhaltigen Coffeinlösungen hervorgerufenen Aluminiumniederschlag höchstens Spuren von Coffein mitgefällt werden. Wenn auch zugegeben werden muß, daß die Versuchsbedingungen Gadamer's andere als die in der Vorschrift von Juckenack und Hilger gegebenen sind, so stimmen dieselben doch darin überein, daß hier wie dort in wässerigen Coffeinlösungen voluminöse Aluminiumniederschläge erzeugt werden. Wenn ein solcher Niederschlag überhaupt die Eigenschaft besitzt, Coffein mitzureißen, hätte dies auch in dem Gadamer'schen Versuche sich zeigen müssen.

Auf Grund dieser Erwägungen und unserer eigenen Beobachtungen hielten wir es zunächst nicht für notwendig, den unter 1. und 2. angeführten Ansichten über die Fehlerquelle des Verfahrens von Juckenack und Hilger eine besondere Bedeutung beizumessen. Eine größere Beachtung erschien uns dagegen die dritte Ansicht über die Fehlerquelle zu erfordern.

Gadamer und Waentig haben einwandfrei festgestellt, daß die 8—10-stündige Extraktion der getrockneten Masse mit Tetrachlorkohlenstoff nicht ausreicht, um alles Coffein aus derselben auszulösen. Da nach den übereinstimmenden Mitteilungen früherer Autoren und auch nach unseren Befunden nach Juckenack und Hilger stets zu wenig Coffein gefunden wird, konnte der Fehler des Verfahrens in einer mangelhaften Extraktion sehr wohl begründet sein. Diese Ansicht wird besonders durch die Erwägung gestützt, daß die von uns in den Doppelbestimmungen nach der genannten Vorschrift gefundenen erheblichen Unterschiede hierdurch ihre Erklärung finden, weil die Ausführung der Extraktion in bezug auf die Menge des Filtrierpapiers und auch auf die Durchführung der Trocknung Änderungen zuläßt, die von Fall zu Fall dem Ermessen des Analytikers überlassen bleiben.

Unsere Versuche zur Auffindung der Fehlerquelle richteten sich daher zunächst darauf, festzustellen, ob die Menge des verwendeten Filtrierpapiers oder die Art und die Dauer der Trocknung der Aufsaugungsmasse auf die Coffeinausbeute von Einfluß st. Die unter Verwendung von geröstetem Kaffee dahin angestellten Versuche ließen erkennen, daß durch verschiedene Mengen Filtrierpapier bei völliger Austrocknung der Aufsaugungsmasse Unterschiede in den erhaltenen Coffeinmengen erzielt werden.

Aus den Befunden konnte jedoch ein eindeutiger Schluß über die Wirkung des Filtrierpapiers zunächst nicht gezogen werden. Jedenfalls aber ging aus denselben hervor, daß mit Steigerung der Filtrierpapiermenge und der hierdurch für das Extraktionsmittel geschaffenen größeren Angriffsfläche die erwartete günstigere Coffeinausbeute nicht erzielt wurde; viel eher schien sich hierbei ein ungünstiger Einfluß bemerkbar zu machen.

Von wesentlicher Einwirkung auf die Coffeinausbeute war die Dauer und die Art der Trocknung der Aufsaugungsmasse. Die gewonnene Coffeinmenge war umso größer, je weniger scharf die Trocknung durchgeführt worden war. Diese Beobachtungen führten uns zur Anstellung von folgenden Versuchen:

Nach dem Verfahren von Juckenack und Hilger aus gerösteten Kaffees hergestellte Extraktionsmassen wurden zunächst in Porzellanschalen auf dem Wasserbade vorgetrocknet, alsdann nach mechanischer sorgfältiger Zerteilung in Schleicher und Schüll'sche Hülsen gebracht und zur Erzielung der vorgeschriebenen „völligen" Austrocknung im Wassertrockenschranke bei 100° teils mehrere Stunden, teils bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die so vorbereiteten Patronen wurden 10 Stunden mit reinem, über Chlorcalcium destilliertem Tetrachlorkohlenstoff ausgezogen. Während der Extraktion waren zur Vermeidung eines Wasserzutrittes aus der Luft auf die Kühler der Soxhlet-Apparate Chlorcalciumröhren aufgesetzt.

Die erhaltenen Tetrachlorkohlenstofflösungen waren am Schlusse der Extraktion stets schwach gelblich gefärbt. Nach dem Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffes hinterblieben mehr oder weniger gelbbräunlich gefärbte Coffeinmassen. Rein weiße Tetrachlorkohlenstoff-Extrakte, wie sie Juckenack und Hilger[1]) bei ihren Versuchen erhalten haben, sind von uns in Übereinstimmung mit anderen Autoren[2]) nie erzielt worden.

Die 10 Stunden lang ausgezogenen Hülsen wurden alsdann im Wassertrockenschranke mehrere Stunden getrocknet und wiederum, unter Vermeidung eines Wasserzutrittes von außen, 5 Stunden mit trockenem Tetrachlorkohlenstoff ausgezogen. In den so erhaltenen, nunmehr schwächer gefärbten Auszügen konnten noch deutliche Mengen Coffein makroskopisch festgestellt werden.

In derselben Weise wurden die Hülsen noch mehrere Male je 5 Stunden mit Tetrachlorkohlenstoff ausgezogen. Die hierbei gewonnenen, immer schwächer gefärbten Extrakte enthielten von Fall zu Fall weniger und schließlich nur noch unwägbare Spuren Coffein in Form von ganz vereinzelten Krystallnädelchen.

Nunmehr wurden die Patronen nach erfolgter Trocknung im Wassertrockenschranke einige Zeit in feuchter Zimmerluft aufbewahrt und hierauf von neuem 5 Stunden — nach Entfernung der vorher erwähnten Chlorcalciumröhren — mit Tetrachlorkohlenstoff ausgezogen. Die erhaltenen, ausgesprochen bräunlichen Auszüge enthielten jetzt wieder mit bloßem Auge erkennbare wesentliche Mengen Coffein. Durch wiederholte Extraktion der in derselben Weise wie vorher erhaltenen luftfeuchten Massen wurden noch weitere Mengen Coffein gewonnen, bis schließlich ein Punkt erreicht wurde, wo die Extraktion mit der Lupe nachweisbare Mengen Coffein nicht mehr ergab.

Der Coffeingehalt der einzelnen Auszüge mußte wegen der färbenden Bei-

---

[1]) Forschungsberichte über Lebensmittel 1897, 4, 145.

[2]) Gadamer, Arch. d. Pharm. 1899, 237, 58 und Waentig, Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1906, 23, 315.

mengungen aus dem nach Kjeldahl ermittelten Stickstoffgehalte berechnet werden.

Auf diese Weise gelangten wir zu den bereits in Tabelle I angeführten, in den Doppelbestimmungen gut übereinstimmenden Werten.

Auch die vorher erwähnten, auf unsere Bitte hin von den Kollegen des hiesigen Institutes an ein und demselben Kaffee nach Juckenack und Hilger vorgenommenen Coffeinbestimmungen wurden in der vorher beschriebenen Weise weitergeführt. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse haben wir in der nachfolgenden Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

Analytiker	A		B		C		D		E	
1. Coffein, gefunden in Prozenten des Kaffees										
Art und Dauer der Trocknung:	Vor der 1. Extraktion 3 Stdn. vor der 2.–5. Extraktion 1 bis 2 Stdn. bei 100°		Vor jeder Extraktion 2 Stdn. bei 100°		Vor der 1. Extraktion bis zur Gewichtskonstanz, vor der 2.–5. Extraktion 1 Stde. bei 100°		Vor jeder Extraktion bis zur Gewichtskonstanz		Vor jeder Extraktion 2 Stdn. bei 100°	
Angew. Filtrierpapiermenge: (= Filterscheiben von 11 cm Durchm.)	2 Filter		3 Filter		4 Filter		5 Filter		6 Filter	
Art der Bestimmung:	gewogen %	aus N berechnet %	gewogen %	aus N berechnet %	gewogen %	aus N berechnet %	gewogen %	aus N berechnet %	gewogen %	aus N berechnet %
I. Extraktion (10 Stdn.) . .	0,685	0,598	0,877	0,765	0,745	0,689	0,706	0,559	0,661	0,553
II. „ (5 „) . .	0,179	0,123	0,203	0,142	0,231	0,200	0,161	0,133	0,222	0,171
III. „ (5 „) . .	0,141	0,110	0,024	}0,047	0,067	0,042	0,107	0,073	0,121	0,075
IV. „ (5 „) . .	0,069	0,036	0,063		0,025	0,025	0,048	0,019	0,050	0,026
V. „ (5 „) . .	0,033	0,010	0,010	Spur	0,021	0,025	0,028	0,026	Spur	—
I—V zusammen (30 Stdn.)	1,107	0,877	1,177	0,954	1,089	0,981	1,050	0,810	1,054	0,825
Weitere Behandlung des Extraktionsrückstandes:	Zerrieben, durchgemischt und 4 Stdn. in Wasserdampf gestellt		Zerrieben, durchgemischt und über Nacht an der Zimmerluft stehen gelassen		An der Luft zerrieben und durchgemischt		Zerrieben, durchgemischt und 24 Stdn. an die Luft gestellt		An der Luft zerrieben und durchgemischt	
VI. Extraktion (5 Stdn.) . .	0,497	0,230	0,240	0,111	0,050	0,045	0,136	0,091	0,254	0,222
VII. „ (5 „) . .	Spur	—	0,051	0,016	Vereinzelte Krystalle[1])	—	0,148	0,113	0,050	0,032
VIII. „ (5 „) . .	—	—	Spur	—	—	--	0,226	0,113	0,023	0,019
IX. „ (5 „) . .	—	—	—	—	—	—	—	—	Spur	—
VI—IX zusammen (20 Stdn.)	0,497	0,230	0,291	0,127	0,050	0,045	0,510	0,317	0,327	0,273
I—IX zusammen (50 Stdn.)	1,604	1,107	1,468	1,081	1,139	1,026	1,560	1,127	1,381	1,098
2. Coffein, gefunden in Prozenten des Gesamt-Coffeins.										
Nach Juckenack und Hilger (I. Extraktion)	54,0%		70,8%		67,2%		49,6%		50,4%	
Durch Extraktion der völlig trockenen Masse (I.—V. Extraktion)	79,2 „		88,3 „		95,6 „		71,9 „		75,1 „	
Durch weitere Extraktion nach Zutritt von Feuchtigkeit (VI.—IX. Extraktion)	20,8 „		11,7 „		4,4 „		28,1 „		24,9 „	

1) Die Extraktion wurde nicht bis zur völligen Erschöpfung an Coffein durchgeführt.

Diese Befunde führen zu folgenden Schlußfolgerungen:

1. Die vorgeschriebene 8—10-stündige Extraktion der völlig trockenen Verteilungsmasse genügt nicht, um aus derselben das gesamte Coffein zu gewinnen;
2. selbst durch wiederholte Extraktion der völlig trockenen Masse kann das Coffein derselben nicht quantitativ entzogen werden;
3. erst durch fortgesetzte Extraktion der mehr oder weniger feuchten Masse wird schließlich eine Erschöpfung derselben an Coffein erreicht;
4. die aus dem Stickstoffgehalte der einzelnen Extrakte für jede Versuchsreihe ermittelten Endsummen — also auch die daraus berechneten Coffeinmengen — sind annähernd gleich, während die Endsummen für die Gewichtsmengen der Extrakte der einzelnen Versuchsreihen recht erhebliche Unterschiede aufweisen; mithin ist anzunehmen, daß die das Coffein in den Tetrachlorkohlenstoffauszügen begleitenden Verunreinigungen keine Stickstoffsubstanzen enthalten.

An dieser Stelle wollen wir nicht unterlassen zu bemerken, daß auch die mehr oder weniger gut durchgeführte mechanische Zerteilung der getrockneten Aufsaugungsmasse auf die Coffeinausbeute von Einfluß ist, wie insbesondere der Versuch von A zeigt, bei dem zum Unterschiede von den übrigen Versuchen eine Zerteilung der Masse nach der Trocknung unterlassen wurde.

Im Hauptergebnis sind die vorstehenden Schlußfolgerungen jedenfalls dahin zusammenzufassen, daß das Verfahren von Juckenack und Hilger zur Bestimmung des Coffeins mit einem erheblichen Fehler behaftet ist, der seine Ursache zunächst in der Vorschrift der völligen Austrocknung der Aufsaugungsmasse hat.

Unsere weiteren Untersuchungen erstreckten sich nunmehr dahin, die Ursache dieses eigenartigen Fehlers der Methode festzustellen.

Gadamer hat die Vermutung ausgesprochen, daß die auch von ihm beobachtete und später von Waentig bestätigte unvollkommene Extraktion im Soxhlet'schen Apparat vielleicht darauf zurückzuführen sei, daß aus der völlig trockenen Aufsaugungsmasse zunächst nur das „freie“ Coffein ausgelöst werde, während das noch als „Tannat“ vorhandene Coffein in geringerem Grade löslich sei.

Um zu prüfen, inwieweit Gadamer's Vermutung zutreffend ist, wurden folgende Versuche mit reinen wässerigen Coffeinlösungen angestellt:

100 ccm einer wässerigen Coffeinlösung, enthaltend 0,1489 g Coffein, wurden mit Aluminiumhydroxyd und aufgeschlämmtem Filtrierpapier auf dem Wasserbade eingedampft; der Rückstand wurde verlustlos in eine Schleicher und Schüll'sche Hülse gebracht, in dieser im Wassertrockenschranke bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und hierauf 10 Stunden im Soxhlet'schen Extraktionsapparat mit trockenem Tetrachlorkohlstoff ausgezogen. Die erhaltene Coffeinausbeute betrug gewogen 0,1023 g, aus dem Stickstoff berechnet 0,0988 g = 66,35 % der angewendeten Menge. Durch weitere Extraktionen der stets zuvor im Wassertrockenschranke mehrere Stunden getrockneten Hülse konnten bald nur noch Spuren von Coffein erhalten werden, ohne daß es gelang, die angewendete Coffeinmenge wiederzufinden. Erst nachdem die Hülse im leicht feuchten Zustande wiederholt mit Tetrachlorkohlenstoff ausgezogen war, wurde die angewendete Coffeinmenge in den Extrakten wieder erhalten.

Aus diesem Versuch geht hervor, daß auch bei Abwesenheit von Gerbsäure aus der völlig trockenen Aufsaugungsmasse das Coffein durch Tetrachlorkohlenstoff nicht

quantitativ gewonnen werden kann. Ein Versuch mit Chloroform als Extraktionsmittel führte zu demselben Ergebnis, sodaß auch die Art des organischen Lösungsmittels bei einer zehnstündigen Extraktion auf die Coffeinausbeute ohne bemerkenswerten Einfluß zu sein scheint.

Um weiter festzustellen, ob und inwieweit das vorschriftsgemäß zur Verwendung gelangende Aluminiumhydroxyd die Coffeinausbeute beeinflußt, wurden 100 ccm einer wässerigen Coffeinlösung, enthaltend 0,1489 g Coffein, lediglich mit aufgeschlämmtem Filtrierpapier eingedampft, in der Hülse bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und hierauf 10 Stunden im Soxhlet'schen Extraktionsapparat mit Tetrachlorkohlenstoff ausgezogen. Die erzielte Ausbeute betrug 0,1048 g gewogenes Extrakt und 0,1018 g Coffein, berechnet aus dem Stickstoffgehalt, gleich 68,37 % des zugesetzten Coffeins. Auch hier gelang es erst durch mehrmalige fünfstündige Extraktion der schwach feuchten Masse, das angewendete Coffein wieder zu erhalten.

Mithin kann die Fehlerquelle auf der Verwendung des Aluminiumhydroxydes nicht beruhen und es bleibt lediglich die Möglichkeit übrig, daß die Fehlerquelle entweder in einer Wirkung des zur Herstellung der Verteilungsmasse verbrauchten Filtrierpapieres oder in den Löslichkeitsverhältnissen des völlig trockenen, wasserfreien Coffeins gegenüber Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff liegt.

In dieser Richtung wurden nun folgende Versuche durchgeführt:

Käufliches, reinstes Coffein wurde aus Wasser umkrystallisiert und nach dem Vortrocknen zwischen Filtrierpapier zur Entfernung des Krystallwassers bei 100° getrocknet. Das so erhaltene Coffein erwies sich als rein und krystallwasserfrei, da aus der Stickstoffbestimmung in 0,2 g desselben 0,2008 g wasserfreies Coffein berechnet wurden. Von diesem fein zerriebenen Coffein wurden je 0,2 g mit Seesand, Bimssteinpulver und aufgeschlämmtem, getrocknetem Filtrierpapier innigst gemischt. Die erhaltenen Gemische wurden verlustlos in Schleicher und Schüll'sche Hülsen gebracht und nach nochmaliger zweistündiger Trocknung bei 100° je 10 Stunden mit Tetrachlorkohlenstoff ausgezogen. Aus dem Stickstoffgehalte der hierbei gewonnenen Extrakte ergaben sich folgende Coffeinmengen:

1. Mischung mit Sand	0,1901 g	= 95,05 %	der angewendeten Menge.
2. „ „ Bimsstein	0,1945 g	= 97,25 „	
3. „ „ Filtrierpapier[1]	0,1928 g	= 96,40 „	

Durch je 2 weitere fünfstündige Extraktionen der jetzt luftfeucht gemachten Patronen wurden insgesamt an Coffein wiedererhalten:

1. Mischung mit Sand	0,1983 g	= 99,15 %	der angewendeten Menge.
2. „ „ Bimsstein	0,1974 g	= 98,70 „	
3. „ „ Filtrierpapier	0,1972 g	= 98,60 „	

Diese Versuche zeigen, daß das krystallwasserfreie Coffein aus trockenen mechanischen Gemischen mit verschiedenartigen Verteilungsmassen durch 10-stündige Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff nahezu quantitativ ausgezogen wird. Eine Schwerlöslichkeit des krystallwasserfreien Coffeins in Tetrachlorkohlenstoff kann daher den Fehler nicht bedingen. Die Fehlerquelle des Verfahrens kann folglich nur in einem eigenartigen Verhalten des Coffeins gegenüber Filtrierpapier als Aufsaugungs- und Verteilungsmasse liegen.

---

[1]) 4 Filter von je 11 cm Durchmesser.

Um zu ermitteln, inwieweit die Natur des Filtrierpapiers als Verteilungsmasse in ursächlichem Zusammenhange mit der festgestellten Fehlerquelle steht, wurden schließlich Versuche unter Verwendung verschiedener Aufsaugungs- und Verteilungsmittel sowie auch wechselnder Mengen Filtrierpapier in folgender Weise angestellt:

Gleiche Volumen einer wässerigen Coffeinlösung von bekanntem Gehalte wurden mit Seesand, grob und fein gepulvertem Bimsstein und mit verschiedenen Mengen Filtrierpapier auf dem Wasserbade eingedampft. Die Trockenrückstände wurden verlustlos in die Extraktionshülsen gebracht und diese nach völliger Trocknung bei 100° 10 Stunden lang mit Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff ausgezogen.

Die Ergebnisse dieser Versuche waren folgende:

Tabelle III.

Art und Menge des Verteilungsmittels	Art der Trocknung	Extraktionsmittel	Gefundenes Coffein in % der angewendeten Menge (aus dem N.-Gehalt berechnet)
45 g Bimsstein (grob gekörnt)	2 Stdn. bei 100°	Tetrachlorkohlenstoff	95,77 %
90 g Seesand	4 Stdn. bei 100°	desgl.	92,11 „
90 g Seesand	desgl.	Chloroform	92,81 „
45 g Bimsstein (fein gepulvert)	2 Stdn. bei 100°	Tetrachlorkohlenstoff	84,22 „
Filtrierpapier (Anzahl der Filter von je 11 cm Durchmesser): 2	Gewichtskonstanz	desgl.	73,07 „
2	desgl.	Chloroform	74,40 „
4	2 Stdn. bei 100°	Tetrachlorkohlenstoff	64,27 „
4	4 Stdn. bei 100°	desgl.	69,41 „
4	6 Stdn. bei 100°	desgl.	66,84 „
6	Gewichtskonstanz	desgl.	59,41 „
6	desgl.	Chloroform	60,31 „

Aus diesen Befunden geht zunächst hervor, daß das Coffein, welches durch Eindampfen seiner wässerigen Lösungen auf die verschiedenen Verteilungsmittel niedergeschlagen ist, durch 10-stündige Extraktion der bei 100° getrockneten Masse mit Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff nicht quantitativ wieder gewonnen wird. Durch fortgesetzte 5-stündige Extraktion der in der gleichen Weise getrockneten Substanz konnten jedesmal nur Spuren von Coffein ausgezogen werden. Erst durch wiederholte Extraktion der mehr oder weniger feuchten Massen konnte schließlich in allen Fällen das zugesetzte Coffein wieder erhalten werden. Die bei den einzelnen Versuchen nach 10-stündiger Extraktion erzielten Coffeinausbeuten sind wesentlich verschieden und scheinen von der Größe der Oberfläche des Verteilungsmittels abhängig zu sein. Diese Annahme findet eine besondere Stütze in den Befunden unserer Versuche mit verschiedenen Mengen Filtrierpapier, aus denen hier mit Bestimmtheit hervorgeht, daß mit Steigerung der Filtrierpapiermenge und der dadurch bewirkten Oberflächenvergrößerung der Verteilungsmasse eine Abnahme in der Coffeinausbeute eintritt. Ebenso bestätigen die Bimssteinversuche unsere Annahme von der Oberflächenwirkung des

Verteilungsmittels, da die Coffeinausbeute bei Anwendung gleicher Mengen Bimsstein von dessen Korngröße und der dadurch bedingten Oberflächenverschiedenheit in der Weise abhängig ist, als sie bei der durch das Bimssteinpulver gebotenen größten Oberfläche am kleinsten ist.

Nach unserem Dafürhalten ist eine chemische Bindung zwischen Coffein und den bei unseren Versuchen zur Verwendung gelangten Verteilungsmitteln ausgeschlossen. Wir sind der Ansicht, daß die Erscheinung durch eine von der Größe der Oberfläche und vielleicht auch von der Art der Verteilungsmasse abhängige, jedoch durch die Natur des Coffeins bedingte Adsorption des Coffeins zu erklären ist. Diese Adsorption ist gegenüber Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff nur in völlig trockenem Zustande der Extraktionsmasse beständig, da nach Zutritt von Wasser das in völlig trockenem Zustande hartnäckig festgehaltene Coffein von den genannten organischen Flüssigkeiten leicht ausgelöst wird.

Auf Grund dieser Ausführungen sind die nach dem Verfahren von Juckenack und Hilger erhaltenen an sich zu niedrigen und in den Doppelbestimmungen schlecht übereinstimmenden Coffeinwerte leicht verständlich.

Nach dem genannten Verfahren werden wässerige Coffeinlösungen mit Filtrierpapier eingedampft und die erhaltenen Extraktionsmassen in völlig trockenem Zustande mit Tetrachlorkohlenstoff ausgezogen. Mithin müssen nach unseren Feststellungen über die Fehlerquelle des Verfahrens stets zu niedrige Werte erhalten werden. Ferner werden die als Verteilungsmasse verwendeten Filtrierpapiermengen wohl selten gleich groß gewählt werden, sodaß nur in den seltenen Fällen, wo zufällig auch in bezug auf diesen Punkt gleichmäßig gearbeitet wird, bei Doppelbestimmungen übereinstimmende Zahlen erhalten werden. Aus dem gleichen Grunde ist es erklärlich, daß die Coffeinbestimmungen nach Juckenack und Hilger in „Coffeinfreiem Kaffee" besonders fehlerhaft ausfallen. Die nach Juckenack und Hilger erzielten unrichtigen Coffeinwerte finden also in der von uns festgestellten Fehlerquelle ihre volle Aufklärung.

Wenngleich die Richtigkeit der in der Literatur mehrfach vertretenen Anschauung, nach welcher die Hauptfehlerquelle des Verfahrens in der Herstellung der wässerigen Auskochung zu suchen ist, aus den bereits angeführten theoretischen Erwägungen uns nicht wahrscheinlich erschien, so haben wir unsere Ansicht hierüber doch noch durch einen praktischen Versuch stützen zu müssen geglaubt. Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt:

Zweimal je 20 g von demselben gerösteten Kaffee wurden nach der Vorschrift von Juckenack und Hilger mit Wasser angesetzt und ausgekocht. Die erhaltenen Auskochungen wurden weiterhin vorschriftsmäßig mit Aluminiumhydroxyd und Natriumbicarbonat geklärt, auf 1020 g gebracht und filtriert. Die nach der Filtration von je 750 g zurückbleibenden Gemenge von Flüssigkeit und Niederschlag wurden für eine weitere Behandlung zurückgestellt. Die erhaltenen Filtrate wurden nach Juckenack und Hilger verarbeitet mit der Abänderung, daß bei einer der beiden Bestimmungen das Filtrierpapier durch Sand ersetzt wurde und daß die Aufsaugungsmassen in beiden Fällen in leicht feuchtem Zustande — welcher durch längeres Einstellen der Hülsen in einen mit Wasserdampf gefüllten Raum erzielt wurde — durch wiederholte Extraktionen mit Tetrachlorkohlenstoff völlig von Coffein befreit wurden. Auf diese Weise wurden an Reinkoffein, berechnet aus dem Stickstoffgehalte der gesammelten Extrakte, bei der ersten Bestimmung 0,1731 g Coffein (a), bei der zweiten Bestimmung 0,1741 g Coffein (b) erhalten.

Die zurückgestellten Gemenge von Flüssigkeit und Niederschlag wurden quantitativ in große Kolben gebracht, mit Wasser auf etwa 1000 g aufgefüllt und unter ständigem Ersatz des verdampften Wassers erneut 3 Stunden ausgekocht. Die Auskochungen wurden nach dem freiwilligen Erkalten auf 1020 g aufgefüllt und filtriert. Je 750 g der Filtrate wurden unter denselben Bedingungen, wie bei der ersten Auskochung eingedampft und extrahiert.

Aus dem Stickstoffgehalte der hierbei gesammelten Extrakte wurden berechnet für die 1. Bestimmung 0,0519 g Coffein (c) und für die 2. Bestimmung 0,0490 g Coffein (d).

Unter der Annahme, daß bei der vorgenommenen zweiten Auskochung des Kaffees und des Aluminiumniederschlages in der Verwendung eines aliquoten Teiles der filtrierten Flüssigkeitsmenge ein wesentlicher Fehler nicht mehr bedingt sein kann, berechnet sich das Gesamtcoffein von je 20 g Kaffee aus der 1. und 2. Auskochung wie folgt:

1. Bestimmung: Coffein $= a + {}^4/_3\, c = 0{,}1731 + 0{,}0692 = 0{,}2423$ g $= 1{,}21\%$ des Kaffees.
2. Bestimmung: Coffein $= b + {}^4/_3\, d = 0{,}1741 + 0{,}0652 = 0{,}2393$ g $= 1{,}20\%$ des Kaffees.

Aus der 1. Auskochung allein, also entsprechend der Vorschrift von Juckenack und Hilger, wurden gefunden in je 20 g desselben Kaffees durch die

1. Bestimmung: Coffein $= {}^4/_3\, a$ g $= 0{,}2308$ g $= 1{,}15\%$ des Kaffees.
2. Bestimmung: Coffein $= {}^4/_3\, b$ g $= 0{,}2320$ g $= 1{,}16\%$ des Kaffees.

Zwei, nach dem bereits erwähnten, noch in der Ausarbeitung befindlichen neuen Verfahren ausgeführte Bestimmungen ergaben in demselben Kaffee je 1,21% Coffein.

Nach diesen Ergebnissen kann eine nennenswerte Fehlerquelle des Verfahrens von Juckenack und Hilger in der Herstellung der wässerigen Auskochung nicht liegen. Die eindeutigen Befunde lassen zwar erkennen, daß auch die Verwendung eines aliquoten Teiles der gereinigten wässerigen Auskochung einen kleinen Fehler verursacht. Dieser Fehler ist jedoch ein so unwesentlicher, daß er gegenüber dem in der Extraktion im Soxhlet'schen Apparat liegenden Hauptfehler praktisch nicht in Betracht kommt.

Unter Berücksichtigung der von uns festgestellten Hauptfehlerquelle des Verfahrens von Juckenack und Hilger ist es mithin möglich, nach diesem Verfahren zu praktisch richtigen Coffeinwerten für gerösteten Kaffee zu gelangen. Es ist jedoch erforderlich, das Coffein aus dem Stickstoffgehalte der hierbei gewonnenen unreinen Extrakte zu berechnen. Mit dieser Notwendigkeit geht aber gleichzeitig der Vorteil des Verfahrens, der in der direkten Wägbarkeit des extrahierten Coffeins liegen soll, verloren.

Über Liebig's Fleischextrakt.

Von

R. Engeland.

Mitteilung aus dem Physiologischen Institut der Universität Marburg.

Vor einiger Zeit wurden in dieser Zeitschrift von Kutscher[1]) Methoden beschrieben, die gestatten, das Extractum carnis Liebig weiter aufzuteilen als dies bis dahin möglich gewesen war. Auf Veranlassung von Herrn Professor Kutscher habe

[1]) Diese Zeitschrift 1905, 10, 528.

ich versucht, das Verfahren zu vereinfachen. Namentlich habe ich mich bemüht, die Fällung mit Phosphorwolframsäure auszuschalten. Dies ist mir in der Tat zum Teil gelungen. Ich habe dadurch verschiedene Bestandteile des Fleischextraktes leichter zugänglich machen können. Das von mir benutzte Verfahren war folgendes:

Etwa 450 g Extractum carnis Liebig wurden in 2 1/2 l warmem Wasser gelöst und nach dem von F. Kutscher und H. Steudel[1]) angegebenen Verfahren mit 20%-iger Tanninlösung ausgefällt und die Flüssigkeit vom Niederschlage dekantiert. Das Dekantat wurde mit Barythydrat vom überschüssigen Tannin, mit Schwefelsäure vom Baryt und von der Schwefelsäure mit Bleioxyd befreit. Die so gereinigte, klare, braungefärbte Flüssigeit wurde nun zunächst zum dünnen Sirup eingeengt. Dieser erstarrte nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei. Von den ausgeschiedenen Krystallen, die größtenteils aus Kreatin und Kreatinin bestanden, wurde abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wurde darauf mit heißer gesättigter wässeriger Quecksilberchlorid- und Natriumacetatlösung abwechselnd versetzt, solange, als auf unmittelbaren Zusatz der Fällungsmittel noch eine Trübung auftrat. Eine Probe der filtrierten Flüssigkeit soll nach dieser Behandlung mit einem großen Überschusse von kaltgesättigter Quecksilberchlorid- und Natriumacetatlösung auch nach längerem Stehen keine Trübung mehr absetzen. Nach dem Ausfällen wurde längere Zeit stehen gelassen, dann von dem reichlichen körnigkrystallinischen Niederschlag abgesaugt und mit einer kalten Mischung von gesättigter Quecksilberchlorid- und Natriumacetatlösung gewaschen. Der Niederschlag wurde darauf in heißes salzsäurehaltiges Wasser gebracht und längere Zeit in der Hitze damit digeriert. Ein großer Teil der Fällung ging hierbei mit tiefbrauner Farbe in Lösung. Vom Ungelösten wurde abgesaugt und das Filtrat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Quecksilber befreit. Das Filtrat vom Schwefelquecksilber wurde auf dem Wasserbade eingeengt bis reichliche Krystallisation auftrat. Dann wurde erkalten gelassen und mit Methylalkohol aufgenommen. Hierbei blieben die anorganischen Salze ungelöst zurück. Von ihnen wurde abgesaugt und das Filtrat abgedampft. Der Rückstand wurde in heißem Wasser gelöst und durch Kochen mit Tierkohle[2]) energisch entfärbt. Die geklärte Flüssigkeit wurde zum Sirup eingeengt, beim Erkalten trat in diesem reichliche Krystallisation auf. Es wurde darauf mit absolutem Alkohol versetzt, worin sich die Krystalle, die größtenteils aus Kreatininchlorid bestanden, nicht lösten. Von den Krystallen wurde abfiltriert, das Filtrat aufs neue zum Sirup eingeengt und wieder mit absolutem Alkohol aufgenommen, wobei eine geringe Menge Ammoniumchlorid ungelöst zurückblieb. Das alkoholische Filtrat wurde mit gesättigter, alkoholischer Quecksilberchloridlösung versetzt. Durch Eintragen von gepulvertem Quecksilberchlorid in die heiße Flüssigkeit wurde für vollkommene Sättigung mit dem Fällungsmittel gesorgt. Es entstand eine reichliche körnigkrystallinische Fällung. Ich nenne diese Fällung Quecksilberfällung I.

Verarbeitung von Quecksilberfällung I.

Die Fällung wurde nach etwa 24-stündigem Stehen abgesaugt und mit gesättigter, kalter, alkoholischer Quecksilberchloridlösung nachgewaschen. Darauf wurde

[1]) Diese Zeitschrift 1905, 10, 528.

[2]) Ich bemerke hierzu, daß die Knochenkohle „Kahlbaum" nicht benutzt werden darf. Sie enthält Calciumsulfat, das aus ihr in die entfärbte Flüssigkeit übergeht und später sich sehr unangenehm bemerkbar macht. Besser war die garantiert reine Knochenkohle von Merck, doch muß man auch sie vor dem Gebrauch noch mit Salzsäure extrahieren.

die Fällung in heißem Wasser unter Zusatz von Salzsäure gelöst und mittels Schwefelwasserstoffes vom Quecksilber befreit. Das Filtrat vom Schwefelquecksilber wurde auf dem Wasserbade zum Sirup eingeengt. Beim Erkalten trat reichliche Krystallisation ein. Es wurde darauf mit absolutem Alkohol versetzt, wobei die Krystalle ungelöst zurückblieben; sie bestanden aus reinem Kreatininchlorid. Ein kleiner Teil davon wurde in heißer, konzentrierter Salzsäure gelöst und durch Zugabe von 30 %-iger Goldchloridlösung in das Aurat übergeführt. Dieses wurde analysiert.

I. Für Kreatiningoldchlorid ($C_4H_7N_3O \cdot HCl \cdot AuCl_3$):

	Berechnet	Gefunden
Gold	43,5 %	43,5 %

Das alkoholische Filtrat vom Kreatininchlorid wurde mit alkoholischer Platinchloridlösung unter sorgfältiger Vermeidung eines Überschusses ausgefällt. Von der sehr voluminösen Fällung wurde abgesaugt und mit absolutem Alkohol gut nachgewaschen. Die Platinfällung enthält drei verschiedene Körper. Zu ihrer Trennung wurde folgendermaßen verfahren: Die Platinfällung wurde in heißem Wasser unter Zusatz von Salzsäure gelöst, von dem geringen unlöslichen schmierigen Rückstande abfiltriert und bei etwa 80° eingeengt. Hierbei schied sich ein in Oktaedern krystallisierendes organisches Platinat ab. Der Krystallform und der Löslichkeit nach zu urteilen, handelte es sich um das Platinat des Karnomuskarins; zur Indentifizierung reichte die gefundene Menge leider nicht aus. Das mittels Schwefelwasserstoffes in Freiheit gesetzte Chlorid dieses Körpers krystallisiert in langen weißen Nadeln; es liefert mit Goldchlorid ein in schönen langen goldgelben Nadeln krystallisierendes Doppelsalz. Das Filtrat vom Karnomuskarinplatinat wurde mit Schwefelwasserstoff vom Platin befreit. Die so gewonnene Lösung der Chloride wurde zum dünnen Sirup eingeengt, wobei sich die Chloride zum Teil krystallinisch abschieden. Die Masse wurde darauf mit 30%-iger Goldchloridlösung fraktioniert gefällt. Die letzten Fraktionen wurden vor weiterer Zugabe von Goldchlorid erst bei mäßiger Temperatur eingeengt. Die reichliche Fällung bestand aus einem Gemenge von zwei verschiedenen Goldsalzen. Durch ihre verschiedene Löslichkeit konnten dieselben voneinander getrennt werden. Das eine war nur in geringen Mengen vorhanden. Es fand sich namentlich in der zweiten Fraktion. Es krystallisierte in kleinen, in Wasser schwer löslichen gelben Blättchen. Die gefundenen Analysenwerte stimmten gut zu den für das Neosin berechneten Werten:

II. Für Neosingoldchlorid ($C_6H_{16}NOCl \cdot AuCl_3$):

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	15,8 %	15,6 %
Wasserstoff	3,5 „	3,1 „
Gold	43,2 „	43,1 „

Der Schmelzpunkt wich jedoch erheblich ab von dem von Kutscher[1]) aus Fleischextrakt und von Ackermann und Kutscher[2]) aus Krabbenextrakt gewonnenen Neosingoldchlorid. Es handelt sich also hier entweder um eine Modifikation in der Krystallform oder ein Isomeres des Neosins. Das von Kutscher gefundene Neosingoldchlorid schmilzt bei 202—205°, das von mir gefundene bei 150—152°, die

[1]) Diese Zeitschrift 1905, **10**, 528.
[2]) Diese Zeitschrift 1907, **14**, 687.

Schmelze war jedoch erst einige Grade höher ganz klar; vielleicht ist dasselbe identisch mit dem von Partheil[1]) synthetisch gewonnenen γ-Homocholin, dessen Golddoppelsalz bei 164⁰ schmilzt. Das andere Goldsalz war in sehr viel größeren Mengen vorhanden. Es erwies sich als das Golddoppelsalz des von Gulewitsch und Krimberg[2]) entdeckten Carnitins. Das aus den vier letzten Fraktionen gewonnene Salz zeigte in allen gleiche Zusammensetzung. Die Analyse des durch Umkrystallisieren aus heißer verdünnter Salzsäure gereinigten Goldsalzes ergab folgende Werte:

III. Für Carnitingoldchlorid ($C_7H_{16}NO_3 . AuCl_3$):

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	16,8 %	17,2; 17,2 %
Wasserstoff	3,2 „	3,8; 3,7 „
Stickstoff	2,8 „	3,0 %
Gold	39,4 „	39,5; 39,5 „

Das Salz schmolz bei 152⁰.

Auch aus dem Filtrate der Platinfällung ließ sich noch ein Körper isolieren und zwar folgendermaßen: Die alkoholische Flüssigkeit wurde abgedampft, der Rückstand mit heißem Wasser aufgenommen und mit Schwefelwasserstoff vom Platin befreit. Das Filtrat vom Platinsulfid wurde zum dünnen Sirup eingeengt und mit 30%-iger Goldchloridlösung versetzt.

Es schied sich nach längerem Stehen ein in gelbroten Platten krystallisierendes Goldsalz ab, das sich in Warzen zusammensetzte. Dasselbe wurde durch Umkrystallisieren aus heißer verdünnter Salzsäure gereinigt. Die Analyse ergab, daß es sich um die Goldverbindung des von Kutscher[3]) in Liebig's Fleischextrakt entdeckten und später auch im Harn aufgefundenen Vitiatins handelte.

IV. Für Vitiatingoldchlorid ($C_5H_{14}N_6 . 2HCl . 2AuCl_3$):

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	7,2 %	7,5 %
Wasserstoff	1,9 „	2,4 „
Stickstoff	10,0 „	9,5 „
Gold	47,0 „	46,6 „

Auch hier machte sich wieder die Schwerverbrennlichkeit des Körpers bei der Stickstoffbestimmung unangenehm bemerkbar.

Beim Einengen des Filtrates von der Quecksilberfällung I schieden sich noch geringe Mengen einer Quecksilberverbindung ab; sie wurden abgesaugt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Es ließ sich daraus jedoch nur eine ganz geringe Menge eines Goldsalzes gewinnen, das zur Analyse nicht ausreichte.

Das Filtrat dieser Quecksilberfällung wurde darauf durch abwechselnden Zusatz von konzentrierter alkoholischer Quecksilberchlorid- und Natriumacetatlösung ausgefällt. Die Fällung wurde abgesaugt und mit alkoholischer Quecksilberchlorid- und Natrium-

[1]) Liebig's Annalen 1892, 268, 183.
[2]) Zeitschr. physiol. Chem. 1905, 45, 326.
[3]) Zentralblatt f. Physiologie 1907, 21, 33.

acetatlösung gewaschen. Ich will diese Fällung als Quecksilberfällung II bezeichnen.

Verarbeitung von Quecksilberfällung II.

Diese Fällung enthielt drei verschiedene Körper, deren Trennung folgendermaßen bewerkstelligt wurde: Die Fällung wurde in heißem Wasser unter Zusatz von Salzsäure gelöst und mittels Schwefelwasserstoffes vom Quecksilber befreit. Das Filtrat vom Quecksilbersulfid wurde zum Sirup eingeengt. Hierbei schieden sich reichlich Krystalle aus. Die Masse wurde hierauf mit absolutem Alkohol versetzt, wobei die ausgeschiedenen Krystalle ungelöst blieben. Sie wurden abgesaugt und mit absolutem Alkohol nachgewaschen. Sie bestanden größtenteils aus Histidindichlorid. Dasselbe wurde zwecks Befreiung vom beigemengten Chlornatrium mehrmals mit warmem Methylalkohol, in dem die Chloride des Histidins löslich sind, aufgenommen. Die methylalkoholische Lösung wurde zur Trockne eingedampft und dann mehrmals mit konzentrierter Salzsäure abgedampft, um das Monochlorid sicher in das Dichlorid überzuführen. Schließlich wurde durch Zugabe von absolutem Alkohol das Dichlorid krystallinisch abgeschieden, abgesaugt und mit absolutem Alkohol gewaschen. Zur Beseitigung der hartnäckig anhaftenden anorganischen Verunreinigungen wurde es dann noch mehrmals aus heißer konzentrierter Salzsäure umkrystallisiert und so schließlich rein gewonnen.

V. Für Histidindichlorid ($C_6H_9N_3O_2 . 2HCl$):

	Berechnet	Gefunden
Chlor	31,1 %	31,1 %

Das Salz schmolz bei 228—230°; es gab mit Natronlauge und Kupfervitriol die Biuretreaktion, mit Diazobenzolsulfosäure in durch Soda alkalischer Lösung eine intensive Rotfärbung [1]). Das Filtrat vom Histidin wurde zum Sirup eingeengt und nochmals mit absolutem Alkohol aufgenommen. Hierbei blieb noch eine beträchtliche Menge Histidin ungelöst zurück. Das Filtrat hiervon wurde mit alkoholischer Platinchloridlösung ausgefällt. Von der Fällung wurde dekantiert und diese mit Alkohol gut ausgewaschen. Die Platinfällung enthielt neben Ammoniumchlorid noch reichlich Histidin. Letzteres war wohl aus der alkoholischen Lösung als Histidinchlorid auskrystallisiert, denn Histidin bildet mit Platinchlorid kein schwerlösliches Doppelsalz.

Das Filtrat der Platinfällung wurde abgedampft, mit heißem Wasser aufgenommen und mit Schwefelwasserstoff vom Platin befreit. Das Filtrat vom Platinsulfid wurde auf dem Wasserbade zum dünnen Sirup eingeengt und mit absolutem Alkohol aufgenommen. Hierbei blieben nochmals etwa 2 g Histidinchlorid ungelöst zurück. Das Filtrat hiervon reagierte nicht mehr mit den üblichen Fällungsmitteln, doch konnte ich mit Hilfe der von Kutscher [2]) empfohlenen Cadmiumchloridfällung noch zwei wohl charakterisierte Körper daraus isolieren.

Es wurde also die Masse in der Hitze mit heißgesättigter alkoholischer Cadmiumchloridlösung versetzt und außerdem feingepulvertes Cadmiumchlorid eingetragen. Die entstandene Fällung (Cadmiumfällung I.) wurde abgesaugt und mit alkoholischer Cadmiumchloridlösung gewaschen. Die Cadmiumfällung wurde mit heißem Wasser auf-

[1]) Vergl. Pauly, Zeitschr. physiol. Chem. 1904, 42, 508.

[2]) Zentralblatt f. Physiologie 1908, 21, Heft 18.

genommen und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Cadmium befreit. Das Filtrat vom Cadmiumsulfid wurde zum Sirup eingeengt und mit absolutem Alkohol aufgenommen, wobei etwas anorganische Substanz ungelöst zurückblieb. Von ihr wurde abgesaugt, die alkoholische Flüssigkeit wurde eingeengt und mit 30%-iger Goldchloridlösung versetzt. Es fiel ein Goldsalz als Öl aus; dieses erwies sich als das Aurat des Methylguanidins. Nach mehrtägigem Stehen unter dem Exsiccator wurde es krystallinisch. Durch Umkrystallisieren aus heißer verdünnter Salzsäure wurde es gereinigt.

VI. Für Methylguanidinaurat ($C_2H_7N_3 . HCl . AuCl_3$):

	Berechnet	Gefunden
Gold	47,7 %	47,8; 47,9 %

Das Salz schmolz bei 198°.

Das Filtrat von Cadmiumfällung I lieferte auf Zusatz von alkoholischer Natriumacetatlösung eine weitere Fällung (Cadmiumfällung II); diese wurde abgesaugt und mit alkoholischer Cadmiumchlorid- und Natriumacetatlösung gewaschen. Dann wurde die Fällung ebenfalls in heißem Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Cadmiumsulfid enthielt in fast reiner Lösung einen Körper, der mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure ein schön krystallisierendes Salz lieferte. Der Körper war auch reichlich in der aus der Cadmiumfällung I stammenden Mutterlauge des Methylguanidinaurats enthalten. Dieselbe wurde daher mit Schwefelwasserstoff vom Gold befreit und mit der aus Cadmiumfällung II stammenden Lösung vereinigt. Die Flüssigkeit wurde stark eingeengt und mit Platinchloridlösung versetzt. Die Masse wurde bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen gelassen, wobei sie krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit wenig konzentrierter Salzsäure gewaschen und in wenig warmem Wasser gelöst. Vom schwerlöslichen Ammoniumplatinat wurde abfiltriert und eingeengt, bis alles krystallisierte. Dann wurde abgesaugt und aus heißer konzentrierter Salzsäure umkrystallisiert. Der Platinwert blieb nach dem Umkrystallisieren konstant. Analyse und Reaktionen zeigten, daß es sich um das Platinsalz einer Aminosäure handelt, nämlich um das Platinat eines Alanins.

VII. Für Alaninplatinat [$(C_3H_7NO_2)_2 . 2HCl . PtCl_4$]:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	12,3 %	12,6; 12,5 %
Wasserstoff	2,7 „	3,1; 3,2 „
Stickstoff	5,0 „	5,1 %
Platin	33,2 „	33,2; 33,3 „

Das Salz zersetzte sich bei 188°. Vom isomeren Sarkosinplatinat unterschied es sich durch Krystallform und das Fehlen von Krystallwasser. Sarkosinplatinat krystallisiert in oktaedrischen Krystallen und enthält zwei Moleküle Krystallwasser. Das von mir aus Fleischextrakt gewonnene Platinat krystallisierte aus Alkohol, Wasser, aus verdünnter und konzentrierter Salzsäure stets in schönen dunkelgelben Nädelchen und war krystallwasserfrei; in Wasser, Alkohol und in verdünnter Salzsäure ist es leicht löslich. Genau so wird das Alaninplatinat beschrieben. Um die Substanz noch näher zu identifizieren, stellte ich aus dem Platinat mit Schwefelwasserstoff das Chlorid her. Dieses lenkte den polarisierten Lichtstrahl nicht ab, löste Kupfercarbonat mit blauer Farbe und gab mit Phosphorwolframsäure und Quecksilberchlorid und Natriumacetatlösung starke Niederschläge. Das gewöhnliche inaktive

α-Alanin wird von diesen Fällungsmitteln nicht niedergeschlagen. Es handelt sich also jedenfalls nicht um α- sondern um β-Alanin. Durch Behandeln mit salpetriger Säure ließ sich das Alanin in eine Säure überführen, die die Farbenreaktionen der Milchsäure (Uffelmann'sche und W. Thomas'sche Reaktion) gab[1].

Analytische Belege.

Zu I. Kreatiningoldchlorid:

0,1057 g Substanz gaben 0,0460 g Au.

Zu II. Neosingoldchlorid:

0,1300 g Substanz gaben 0,0742 g CO_2 und 0,0334 g H_2O
0,1300 „ „ „ 0,0560 „ Au.

Zu III. Carnitingoldchlorid:

0,1428 g Substanz gaben 0,0900 g CO_2 und 0,0488 g H_2O
0,1212 „ „ „ 8,1 ccm N; t = 12°; Ba = 745
0,1037 „ „ „ 0,0410 g Au
0,1524 „ „ „ 0,0962 „ CO_2 und 0,0498 g H_2O
0,1444 „ „ „ 0,0570 „ Au.

Zu IV. Vitiatingoldchlorid:

0,1507 g Substanz gaben 0,0415 g CO_2 und 0,0319 g H_2O
0,1024 „ „ „ 8,3 ccm N; t = 12°; Ba = 745
0,1128 „ „ „ 0,0526 g Au.

Zu V. Histidindichlorid:

0,2042 g Substanz gaben 0,2571 g AgCl.

Zu VI. Methylguanidinaurat:

0,1069 g Substanz gaben 0,0511 g Au
0,1007 „ „ „ 0,0482 „ „

Zu VII. Alaninplatinat:

0,1207 g Substanz gaben 0,0560 g CO_2 und 0,0332 g H_2O
0,1142 „ „ „ 0,0528 „ „ „ 0,0326 „ „
0,1124 „ „ „ 4,9 ccm N; t = 12°; Ba = 746
0,1001 „ „ „ 0,0332 g Pt
0,1032 „ „ „ 0,0344 „ „

Marburg, den 23. Mai 1908.

[1]) Inzwischen sind von Micko in der Zeitschrift für physiolog. Chemie (1908, 56, 180) Angaben über das Vorkommen von Alanin in Liebig's Fleischextrakt gemacht worden; diese sind mir aber erst nach dem am 23. Mai d. J. erfolgten Abgange meiner Arbeit zu Gesicht gekommen.

Das Verhalten des Carnitins im tierischen Stoffwechsel.

Von

R. Engeland.

Mitteilung aus dem Physiologischen Institut der Universität Marburg.

Unter den so überaus großen Variationen unterworfenen Bestandteilen des Liebig's Fleischextraktes wurde wiederholt auch eine als Carnitin[1]) bezeichnete

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 1907, 53, 514.

Trimethylammoniumbase nachgewiesen. Es ist daher von besonderem Interesse, festzustellen, wie sich dieser Bestandteil eines weit verbreiteten Genußmittels beim Passieren des Organismus verändert, zumal es sich um ein Produkt tierischen Ursprungs handelt. Da ich bei meinen Untersuchungen (vergl. vorstehende Arbeit) über Liebig's Fleischextrakt größere Mengen Carnitin in die Hand bekommen hatte, konnte ich sein Verhalten im tierischen Organismus näher verfolgen. Es wurden diesbezügliche Untersuchungen sowohl am Fleisch- als auch am Pflanzenfresser angestellt; es trat zwischen beiden ein bemerkenswerter Unterschied zutage.

I. Verhalten beim Hunde.

Ein kleiner Hund erhielt in drei Portionen je 0,25 g Carnitinchlorid in Milch und einmal ebensoviel subkutan. Als Nahrung erhielt das Tier Milch und Brot. Nach der Aufnahme des Carnitins stellten sich bei dem Tiere heftige, lange anhaltende Durchfälle ein. Es ist also auch das Carnitin für den tierischen Organismus nicht ganz unschädlich. Der am Tage der Verfütterung bezw. Injektion und den beiden folgenden Tagen gelassene Harn wurde gesammelt. Mit Dragendorff'schem Reagens ergab er keine Fällung. Der Harn wurde mit Salzsäure schwach angesäuert und auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft. Den Rückstand nahm ich mit Alkohol auf. Vom Unlöslichen wurde abfiltriert und das Filtrat mit alkoholicher Quecksilberchlorid- und Natriumacetatlösung ausgefällt. Die Fällung wurde abgesaugt und mit alkoholischer Quecksilberchlorid- und Natriumacetatlösung gewaschen. Darauf wurde sie in heißem Wasser unter Zusatz von Salzsäure gelöst, vom Unlöslichen abfiltriert und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff vom Quecksilber befreit. Das Filtrat vom Schwefelquecksilber wurde auf dem Wasserbade abgedampft und der Rückstand mit Alkohol aufgenommen. Vom Unlöslichen (anorganische Salze, Kreatininchlorid) wurde abfiltriert und das Filtrat abgedampft. Der Rückstand wurde in heißem Wasser gelöst und durch Aufkochen mit Tierkohle entfärbt, filtriert und verdampft; der Rückstand wurde mit absolutem Alkohol aufgenommen und vom Unlöslichen abfiltriert. Das Filtrat wurde verdampft, nochmals mit absolutem Alkohol aufgenommen und dieses Verfahren solange fortgesetzt, bis eine in kaltem absolutem Alkohol leicht lösliche Masse erhalten wurde. Darauf wurde in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Platinchloridlösung ausgefällt. Die Fällung wurde abgesaugt und mit absolutem Alkohol gewaschen, in heißem Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Platinsulfid wurde zum dünnen Sirup eingeengt und mit 30%-iger Goldchloridlösung versetzt. Nach mehrtägigem Stehen krystallisierte ein Golddoppelsalz in großen gelbroten Tafeln aus. Es erwies sich als das Aurat des Dimethylguanidins. Allerdings sind die Analysenzahlen nicht ganz sicher, da ich zur Analyse nur geringe Mengen Substanz verwenden konnte.

I. Für Dimethylguanidinaurat ($C_3H_{10}N_3 . AuCl_3$):

	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	9,8 %	9,1 %
Gold	46,2 „	46,3 „

Der Schmelzpunkt lag zwischen 144—150°.

Die mittels Schwefelwasserstoffs vom Gold befreite Mutterlauge des Dimethylguanidinaurats gab mit Dragendorff'schem Reagens nur eine minimale Trübung;

ebenso verhielt sich das Filtrat der Platinfällung. Der Organismus des Hundes zerstört also das Carnitin vollständig.

II. Verhalten beim Kaninchen.

Ein mittelgroßes Kaninchen erhielt 0,5 g Carnitinchlorid in zwei Portionen durch die Schlundsonde. Der darauf gelassene Harn zeigte eine gegen die Norm erheblich verstärkte Fällung mit Dragendorff'schem Reagens. Der Harn wurde gesammelt und genau wie oben geschildert behandelt. Aus der Platinfällung wurde hier durch Zusatz von Goldchloridlösung ein in langen rotgelben Prismen krystallisierendes Doppelsalz gewonnen; es wurde durch Umkrystallisieren aus heißer verdünnter Salzsäure gereinigt. Die gefundenen Analysenwerte stimmen annähernd für Novaingoldchlorid. Doch zeigte der Schmelzpunkt des Salzes eine erhebliche Abweichung von dem des Novaingoldchlorids. Es schmolz nämlich bei 145°, während das Novaingoldchlorid bei 132—135° schmilzt. Das Carnitin verliert also wahrscheinlich beim Passieren des Körpers des Kaninchens ein Sauerstoffatom, d. h. es erfährt eine Reduktion; doch möchte ich mich in dieser Beziehung noch nicht ganz bestimmt äußern, da die geringe Ausbeute an Substanz ein endgültiges Urteil unmöglich machte. Zur vollkommenen Klärung der Frage, ob ein reduziertes oder nur ein verunreinigtes Carnitin vorlag, werde ich weitere Versuche anstellen.

II. Für eine Verbindung der Formel $C_7H_{15}NO_2 . HCl . AuCl_3$:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	17,3 %	16,8 %
Wasserstoff	3,3 „	3,0 „
Gold	40,6 „	40,4 „

Analytische Belege.

Zu I. Dimethylguanidin:

0,0819 g Substanz gaben 6,4 ccm N; t = 13°; Ba = 744
0,0516 „ „ „ 0,0239 g Au.

Zu II.:

0,1183 g Substanz gaben 0,0729 g CO_2 und 0,0314 g H_2O
0,1183 „ „ „ 0,0478 „ Au.

Marburg, den 23. Mai 1908.

Künstliche Erhöhung der Reichert-Meißl'schen Zahl und der Verseifungszahl des Butterfettes und deren Nachweis.

Von

Heinrich Fincke in Münster i. W.

[Eingegangen am 17. Oktober 1908.]

Der Umstand, daß nicht selten verdächtige Butter, welche im Polarisationsmikroskope Fettkrystalle zeigt, eine durchaus normale Reichert-Meißl'sche Zahl besitzt, führte zu der Überlegung, ob es nicht möglich sei, aus butterähnlichem Fett (Margarine) eine sogenannte analysenfeste Butter herzustellen. Zwar kann man durch Wiederauffrischen verdorbener Butter eine krystallinische Fette enthaltende Butter mit normaler Reichert-Meißl'scher Zahl erhalten, aber es kommt Butter der letzteren Art in so großen Mengen in den Handel, daß der Verdacht einer anderen Verfälschungsart und Verfälschungsmöglichkeit gerechtfertigt erschien. Da Butter,

deren Reichert-Meißl'sche Zahl und Verseifungszahl sich innerhalb der gewöhnlichen Grenzen halten, vielfach weiteren Prüfungen (von qualitativen Reaktionen abgesehen) nicht unterworfen wird, so muß eine künstliche Erhöhung dieser Zahlen die Nichtentdeckung von Verfälschungen in vielen Fällen ermöglichen.

Die Höhe der Reichert-Meißl'schen Zahl und der Verseifungszahl der Butter gegenüber fast allen anderen Fetten beruht auf dem Gehalt an Glyceriden niederer Fettsäuren, vor allem an Buttersäureglycerinester. Eine geringe Erhöhung beider Zahlen bei anderen Fetten kann durch Cocosfett erreicht werden, doch wird dadurch die Verseifungszahl verhältnismäßig stärker erhöht. Beim Vorhandensein eines stärkeren Zusatzes ist die Erkennung desselben nicht schwer. Buttenberg[1]) beschrieb ein Pflanzenfett mit hoher Reichert-Meißl'scher Zahl; dasselbe scheint aber — wenigstens vorläufig — kein Handelsartikel zu sein. Bemelmans[2]) beobachtete eine Erhöhung der Reichert-Meißl'schen Zahl durch Benzoesäure, doch ist dieselbe zu gering, um in Betracht zu kommen. Eine erhebliche Erhöhung dieser Zahl kann man jedoch herbeiführen, wenn man einen Körper aus der Klasse von Stoffen zusetzt, die auch dem natürlichen Fett die hohen Zahlenwerte verleihen, nämlich Glycerinester niederer Fettsäuren. Von diesen kommen, als technisch in größerem Maßstabe darstellbar, zunächst Acetin, Triacetin und Tributyrin in Betracht, von denen das Tributyrin seines hohen Preises (1 kg kostet 17,00 Mk.) und das Acetin (Gemisch etwa gleicher Teile Mono-, Di- und Triessigsäureglycerinester) seiner Leichtlöslichkeit in Wasser und seiner Unlöslichkeit in Fett wegen ausscheiden; es bleibt daher nur das Triacetin, Glycerintriacetat $C_3H_5.(C_2H_3O_2)_3$, übrig, dessen Preis zurzeit 4,75 Mk. für 1 kg und 450 Mk. für 100 kg beträgt.

Reines Triacetin[3]) ist eine farblose Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,1606 (15°) und vom Siedepunkt 258—259°, in Wasser schwer, leicht in Alkohol (auch verdünntem), Äther, Chloroform und Benzol, nicht in Schwefelkohlenstoff und Ligroin löslich. Das vorliegende technische Produkt, das sich von dem reinen wesentlich nur durch einen geringen Gehalt an freier Essigsäure unterscheidet, bildet eine farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch und unangenehmem Geschmack. 100 Teile Baumwollsaatöl lösen bei gewöhnlicher Temperatur etwa 10 Teile, 100 Teile Butterfett bei 30 bis 40° etwa 12 Teile Triacetin. Im Zeiß'schen Refraktometer — absolute Skala — zeigt Triacetin bei 25° C die Refraktometerzahl 9,8 und bei 40° C die Zahl 1,8. Bei einem spezifischen Gewicht von 1,1607 (17,5°) enthielt das vorliegende Triacetin 0,20 % freie und 81,74 % gebundene Essigsäure, entsprechend einem Gehalte von 99,00 % reinem Triacetin. Die Reichert-Meißl'sche Zahl reinen Triacetins berechnet sich zu 687,7, die Verseifungszahl zu 772,5. Dem Gesamtessigsäuregehalt des vorliegenden Produktes entsprechen die Reichert-Meißl'sche Zahl 682,1 und die Verseifungszahl 766,2. Bei der Annahme völliger Verflüchtigung der Essigsäure müßte somit eine Mischung von 4 Teilen Triacetin mit 96 Teilen eines Fettes, dessen Reichert-Meißl'sche Zahl 2 und dessen Verseifungszahl 198 beträgt, die Reichert-Meißl'sche Zahl $\frac{4 \times 682}{100} + \frac{96 \times 2}{100} = 29{,}20$ besitzen; die Verseifungszahl derselben Mischung berechnet sich zu $\frac{4 \times 766}{100} + \frac{96 \times 198}{100} = 220{,}72$.

[1]) Diese Zeitschrift 1908, 15, 334.

[2]) Diese Zeitschrift 1907, 13, 492.

[3]) Beilstein, Handbuch der organischen Chemie 1, 415 (1893) und Ergänzungsband 1 148 (1901).

Untersuchung von Triacetin-Fett-Mischungen.

Um den Einfluß des Triacetins unter verschiedenen Verhältnissen festzustellen, wurde eine Reihe von Mischungen teils nur mit Margarinefett, teils unter Zusatz von Butterfett und Cocosfett (Palmin) hergestellt und untersucht. Butterfreie Mischungen dieser Art werden nicht in den Handel kommen, da der schlechte Geschmack des Triacetins einen genügend starken Zusatz unmöglich macht. Ein Gehalt des Butterfettes von 2% Triacetin konnte aber bei gesalzener Butter durch den Geschmack nicht mehr erkannt werden, sodaß — wie aus den unten stehenden Ergebnissen zu ersehen ist — Mischungen mit 50 bis 60% Butter analysenfest zu machen sind. Durch einen geringen Zusatz von Cocosfett kann man die Polenske'sche Zahl einstellen und gleichzeitig das mittlere Molekulargewicht der flüchtigen wasserlöslichen Fettsäuren erhöhen.

Die Ergebnisse dieser Prüfungen, bei welchen nur je eine Sorte Margarine, Butter und Cocosfett Verwendung fand, sind in den Tabellen I bis IV niedergelegt.

Die Werte in Tabelle IV sind wie folgt gefunden worden:

Genau 5 g Fett wurden nach Leffmann-Beam verseift und die angesäuerte Seifenlösung wurde in bekannter Weise der Destillation unterworfen. Wenn noch etwa 5 bis 8 Tropfen an 110 ccm Destillat fehlten, wurde die Flamme entfernt und, sobald das Destillat genau 110 ccm betrug, ein neues 110 ccm-Kölbchen vorgelegt.

Nach einigen Minuten wurden 110 ccm Wasser in den Destillationskolben gegeben und diese wieder überdestilliert. 100 ccm des Filtrates wurden in bekannter Weise titriert; die Zahl der verbrauchten ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge, um $^1/_{10}$ erhöht, bildet die Reichert-Meißl'sche Zahl der zweiten Destillation, die kurz die zweite Reichert-Meißl'sche Zahl genannt sein mag. Die weiteren Destillationen wurden entsprechend ausgeführt.

Als Ausdruck für die Flüchtigkeit der wasserlöslichen Fettsäuren ist ein sehr einfach zu bestimmender Wert, nämlich das Verhältnis der zweiten zur ersten Reichert-Meißl'schen Zahl, angenommen und in der Weise berechnet, daß die erste Reichert-Meißl'sche Zahl gleich 100 gesetzt wurde.

Tabelle I.

Mischungen von Triacetin und Margarine.

Bezeichnung des Fettes bezw. Zusammensetzung der Fettmischungen		Reichert-Meißl'sche Zahl	Verseifungszahl	Juckenack-Pasternack'sche Differenz	Refraktion bei 40°	Refraktion Butterskala
Margarine		1,88	197,78	+ 4,10	52,3	+ 8,1
97 Teile Margarine, 3 Teile Triacetin	gefunden	15,03	215,32	— 0,29	50,9	+ 6,7
	berechnet	22,29	214.84	+ 7,45	50,8	— 6,6
96 „ „ 4 „ „	gefunden	19,15	220,89	— 1,74	50,5	— 6,3
	berechnet	29,09	220,52	+ 8,57	50,3	+ 6,1
95 „ „ 5 „ „	gefunden	23,58	226,95	— 3,37	50,0	+ 5,8
	berechnet	35,89	226,20	+ 9,69	49,8	+ 5,6

Tabelle II.

Mischungen von Butter bezw. Butter und Cocosfett mit 3-, 4- und 5%-iger Triacetin-Margarine.

Versuchsreihe	Bezeichnung des Fettes bezw. Zusammensetzung der Fettmischungen	Reichert-Meißl'sche Zahl	Verseifungszahl	Juckenack-Pasternack'sche Differenz	Refraktion bei 40°	Refraktion Butterskala
I.	Butter	27,65	225,60	+ 2,05	45,9	+ 1,7
	Butter / Margarine / Triacetin					
	50 Teile / 50 Teile / 0 Teile	15,57	—	—	49,2	+ 5,0
	50 „ / 48,5 „ / 1,5 „	22,02	—	—	48,4	+ 4,2
	50 „ / 48 „ / 2 „	24,14	223,05	+ 1,09	48,0	+ 3,8
	50 „ / 47,5 „ / 2,5 „	26,29	—	—	47,6	+ 3,4
II.	Cocosfett	8,07	258,82	— 50,75	34,8	— 9,4
	Butter / Cocosfett / Margarine / Triacetin					
	40 Teile / 10 Teile / 50 Teile / 0 Teile	13,96	—	—	48,0	+ 3,8
	40 „ / 10 „ / 48,5 „ / 1,5 „	20,20	—	—	47,0	+ 2,8
	40 „ / 10 „ / 48 „ / 2 „	22,44	225,96	— 3,52	46,7	+ 2,5
	40 „ / 10 „ / 47,5 „ / 2,5 „	24,84	—	—	46,5	+ 2,3

Tabelle III.

Mischungen von Butter bezw. Butter und Cocosfett mit 4%-iger Triacetin-Margarine.

Versuchsreihe	Zusammensetzung der Fettmischungen	Reichert-Meißl'sche Zahl	Verseifungszahl	Juckenack-Pasternack'sche Differenz	Polenske'sche Zahl	Refraktion bei 40°	Refraktion Butterskala
I.	Butter / Margarine / Triacetin						
	0 Teile / 96 Teile / 4 Teile	19,15	220,89	— 1,74	0,83	50,5	+ 6,3
	20 „ / 76,8 „ / 3,2 „	21,27	—	—	—	49,5	+ 5,3
	40 „ / 57,6 „ / 2,4 „	23,22	—	—	—	48,4	+ 4,2
	50 „ / 48 „ / 2 „	24,14	223,05	+ 1,09	1,14	48.0	+ 3,8
II.	Butter / Cocosfett / Margarine / Triacetin						
	0 Teile / 10 Teile / 86,4 Teile / 3,6 Teile	18,65	—	—	—	48,2	+ 4,0
	20 „ / 10 „ / 67,2 „ / 2,8 „	20,54	225,50	— 4,96	2,03	47,6	+ 3,4
	40 „ / 10 „ / 48,0 „ / 2,0 „	22,44	225,96	— 3,52	2,07	46,7	+ 2,5

Tabelle IV.

Mischungen mit 4%-iger Triacetin-Margarine.

Bezeichnung des Fettes bezw. Zusammensetzung der Fettmischungen				Reichert-Meißl'sche Zahlen					Verhältnis der zweiten zur ersten Reichert-Meißl'schen Zahl (R.-M.-Z. I = 100)
				Erste Destillation	Zweite Destillation	Dritte Destillation	Vierte Destillation	Fünfte Destillation	
Margarine				1,88	0,57	0,40	0,31	0,23	30,32
				55,46 %	16,81 %	11,80 %	9,14 %	6,79 %	
Butter				27,65	3,35	1,23	0,71	0,45	12,12
				82,81 %	10,03 %	3,68 %	2,13 %	1,35 %	
Butter	Cocosfett	Margarine	Triacetin						
0 Teile	0 Teile	96 Teile	4 Teile	19,15	6,46	2,61	1,25	0,68	33,73
				63,52 %	21,43 %	8,65 %	4,15 %	2,25 %	
50 „	0 „	48 „	2 „	24,14	4,72	1,76	0,97	0,57	19,55
				75,06 %	14,63 %	5,47 %	3,02 %	1,77 %	
40 „	10 „	48 „	2 „	22,44	5,61	2,18	1,19	0,82	25,00
				69,60 %	17,40 %	6,76 %	3,69 %	2,55 %	
20 „	10 „	67,2 „	2,8 „	20,54	6,18	2,74	1,46	0,87	30,09
				64,61 %	19,44 %	8,62 %	4,59 %	2,74 %	

Die wesentlichen Ergebnisse dieser Versuche sind also folgende:

Bei der Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl geht von der Essigsäure des zugesetzten Triacetins zwar der größere Teil, aber bei weitem nicht die Gesamtmenge mit dem ersten Destillat über; die Essigsäure geht mit den Wasserdämpfen schwerer über als die Buttersäure und ist selbst im fünften Destillat noch in merklicher Menge vorhanden.

Um die Reichert-Meißl'sche Zahl von Butterfett zu erhalten, sind Zusätze von 5 bis 6% Triacetin zum Nichtbutterfett erforderlich. Durch je 1% Triacetin im Fett wird die Reichert-Meißl'sche Zahl durchschnittlich um 4,4 Einheiten erhöht.

Die Erhöhung der Verseifungszahl entspricht der Berechnung; sie beträgt etwa 5,8 Einheiten für den Gehalt von je 1% Triacetin.

Durch den gleichen Gehalt wird die Refraktion durchschnittlich etwa um 0,5 erniedrigt.

Berücksichtigt man, daß Butter- und Cocosfett in Mischung etwas höhere Reichert-Meißl'sche Zahlen ergeben, als sie sich aus den Werten der reinen Substanzen berechnen, so kann man auf Grund dieser Ergebnisse leicht ein analysenfestes Butterfettgemisch herstellen.

Normale Reichert-Meißl'sche und Polenske'sche Zahl und normale Verseifungszahl bieten also nur dann Gewähr für das Vorliegen reiner Butter, wenn gleichzeitig durch die Prüfung im Polarisationsmikroskop die Abwesenheit aus dem Schmelzflusse erstarrter Fette erwiesen ist.

Nachweis von Triacetin in Fettgemischen.

Der Nachweis des Triacetins wurde auf verschiedene Weise versucht.

Zunächt dachte ich daran, die Reichert-Meißl'schen Fettsäuren mit Barytlösung zu titrieren, die Barytsalze zur Trockne zu bringen und zu wägen und so das mittlere Molekulargewicht der Fettsäuren zu bestimmen und dann das essigsaure Barium von den Barytsalzen der höheren Fettsäuren mit absolutem Alkohol zu trennen.

Der Gedanke war aber nicht ausführbar. Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes der Reichert-Meißl'schen Fettsäuren mittels der Barytsalze erwies sich als wenig genau. Die Luck'sche Angabe[1]), daß das Löslichkeitsverhältnis des essigsauren Baryts zu buttersaurem Baryt in absolutem Alkohol 1:41 beträgt, ist unrichtig, was zunächst übersehen war; Haberland[2]) hat bereits nachgewiesen, daß das Löslichkeitsverhältnis 1:3 und daher eine Trennung nicht ausführbar ist. Wenngleich gefunden wurde, daß der Löslichkeitsunterschied beider Salze in Methylalkohol größer, etwa 1:12 ist (100 Teile Methylalkohol von 0,795 spez. Gewicht [bei 17,5°] lösen bei gewöhnlicher Temperatur 0,39 Teile essigsaures und 4,8 Teile buttersaures Barium), so ließ sich doch bei den in Betracht kommenden kleinen Mengen der Salze eine Trennung auf diese Weise nicht ausführen.

Ein Nachweis des Triacetins lediglich durch Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes der flüchtigen löslichen Fettsäuren wurde wegen der natürlichen Schwankungen desselben und wegen der Möglichkeit, die Erniedrigung durch Zusatz von Cocosfett wenigstens teilweise wieder auszugleichen, nicht als genügend erachtet.

Bei einer Verfälschung von Butter mit Triacetin wird zwar das Verhältnis der zweiten zur ersten Reichert-Meißl'schen Zahl wesentlich erhöht; doch scheinen auch bei reiner Butter zu erhebliche Schwankungen der Verhältniszahl vorzukommen, als daß man aus ihrer Höhe einen Schluß auf Verfälschung ziehen könnte.

Der sichere Nachweis, daß Reichert-Meißl'sche Zahl und Verseifungszahl eines Butterfettes durch Triacetin erhöht sind, gelang durch Behandlung des Fettes mit Lösungsmitteln zur Entziehung des Triacetins. Diese Untersuchungsmethode gründet sich darauf, daß die Butter ungemischte Glyceride niederer Fettsäuren nicht enthält. Schon James Bell[3]) wies darauf hin, daß einem Gemisch von Schweinefett und Tributyrin letzteres völlig durch Alkohol entzogen werden kann, während Butter bei gleicher Behandlung kein Tributyrin, sondern im wesentlichen ein gemischtes Glycerid, welches nur einen Buttersäurerest im Molekül enthält, abgibt.

Es wurden 30 g Butter mit der Reichert-Meißl'schen Zahl 26,17 und ebenso 30 g der gleichen Butter, die mit 1% Triacetin versetzt und so auf die Reichert-Meißl'sche Zahl 30,48 gebracht war, eine Stunde lang am Rückflußkühler mit 150 ccm 95%-igem Alkohol zum Sieden erhitzt. Die alkoholischen Flüssigkeiten wurden eingedampft und die Verdampfungsrückstände, die „Alkoholfette", und ebenso das Ungelöste, die „Rückstandfette", durch Erhitzen im Wasserbade von Alkohol und Wasser befreit.

---

[1]) Zeitschr. analyt. Chem. 1871, **10**, 184; auch Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Ergänzungsband **1**, 151 (1901).

[2]) Zeitschr. analyt. Chem. 1899, **38**, 217.

[3]) James Bell, Die Analyse und Verfälschung der Nahrungsmittel. II. Bd. 1883; übersetzt von P. Rasenack. Berlin 1885, S. 61—64.

Das Rückstandfett der reinen Butter besaß die Reichert-Meißl'sche Zahl 23,57, das Rückstandfett der Triacetinbutter die Reichert-Meißl'sche Zahl 23,45. Das Alkoholfett der reinen Butter im Gewichte von 3,499 g zeigte die Reichert-Meißl'sche Zahl 49,66 (auf 5 g Fett bezogen), das Alkoholfett der Triacetinbutter (4,343 g) die Zahl 72,02.

Ferner wurden je 30 g derselben beiden Fettproben in gleicher Weise mit einer Mischung von 150 ccm 95 %-igem Alkohol und 150 ccm Wasser behandelt. Von den vom ungelösten Fett getrennten Auszügen wurde die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert und die zurückbleibenden Flüssigkeiten mit Äther ausgeschüttelt; der Äther wurde abdestilliert und die Rückstände getrocknet. Die Mengen derselben betrugen bei der reinen Butter 0,109 g, bei der mit Triacetin versetzten Butter 0,260 g. Die von denselben nach Art der Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl abdestillierten löslichen Fettsäuren verbrauchten zur Neutralisation 3,17 bezw. 9,97 ccm 1/10 N.-Lauge. Die Rückstandfette hatten die Reichert-Meißl'sche Zahl 26,51 bezw. 26,62. Es war also dem Fette wohl das Triacetin entzogen, dieses aber infolge seiner Flüchtigkeit[1]) nur unvollständig und nicht rein daraus wieder gewonnen worden.

Auf Grund der Versuche wird folgendes Verfahren zum Nachweise des Triacetinzusatzes empfohlen:

30 g des verdächtigen Butterfettes, dessen erste und zweite Reichert-Meißl'sche Zahl und dessen Verseifungszahl bestimmt sind, werden in einem etwa 600 ccm fassenden Kolben mit 150 ccm Wasser und 150 ccm 95 %-igem Alkohol übergossen und unter Zusatz von etwas grobem Bimssteinpulver eine Stunde lang auf einem Drahtnetz oder einer Asbestplatte am Rückflußkühler zum ruhigen Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten trennt man das Fett von der alkoholischen Flüssigkeit und befreit es durch Erwärmen auf dem Wasserbade von Alkohol und Wasser. Im so erhaltenen Rückstandfette bestimmt man wieder die Reichert-Meißl'schen Zahlen und die Verseifungszahl. Butterfett sowie andere natürliche Fette und deren Mischungen zeigen keine wesentliche Veränderung dieser Zahlen, während ein Triacetingehalt sich durch Erniedrigung derselben sowie der aus den beiden Reichert-Meißl'schen Zahlen berechneten Verhältniszahl zu erkennen gibt. Das Rückstandfett zeigt die Werte des triacetinfreien Fettes und ist — unter Umständen nach eingehenderer Untersuchung — entsprechend zu beurteilen.

Die Brauchbarkeit dieses Verfahrens ergibt sich aus Tabelle V, in welcher die bei der Untersuchung verschiedener triacetinfreier und triacetinhaltiger Fettmischungen erhaltenen Werte zusammengestellt sind.

Für einen direkten Nachweis der Essigsäure ergeben sich verschiedene Möglichkeiten, die aber nicht geprüft sind. Ebenso wurde der Einfluß dieser Verfälschung auf andere Fettkonstanten bisher unberücksichtigt gelassen.

---

[1]) 1,1055 g Triacetin, in einer Glasschale in Wasserdampf-Trockenschrank erwärmt, verloren in einer Stunde 0,1020 g an Gewicht.

Tabelle V.

Untersuchung von Fettgemischen ohne und mit Triacetin-Zusatz vor und nach Behandlung mit verdünntem Alkohol.

Bezeichnung des Fettes bezw. Zusammensetzung der Fettmischungen		Reichert-Meißl'sche Zahl erste	Reichert-Meißl'sche Zahl zweite	Verhältnis der zweiten zur ersten Reichert-Meißl'schen Zahl = 100:	Verseifungszahl	Juckenack-Pasternack'sche Differenz	Refraktion bei 40°	Refraktion Butterskala
Butter, rein	Ausgangsfett	29,37	3,79	12,90	225,68	+ 3,69	45,1	+ 0,9
	Rückstandfett	29,32	3,87	13,20	226,30	+ 3,02	45,1	+ 0,9
Butter 80 Tle., Margarine 20 Tle., Triacetin 0 Tle.	Ausgangsfett	24,48	3,24	13,26	222,18	+ 2,30	46,3	+ 2,1
	Rückstandfett	24,71	3,42	13,82	221,94	+ 2,77	46,2	+ 2,0
80 „ 19 „ 1 „	Ausgangsfett	28,18	4,65	16,50	226,83	+ 1,35	45,5	+ 1,3
	Rückstandfett	24,53	3,30	13,46	222,78	+ 1,75	46,3	+ 2,1
Butter 60 Tle., Margarine 40 Tle., Triacetin 0 Tle.	Ausgangsfett	19,32	2,78	14,39	216,53	+ 2,79	47,1	+ 2,9
	Rückstandfett	19,47	3,02	15,50	217,00	+ 2,47	47,3	+ 3,1
60 „ 38 „ 2 „	Ausgangsfett	28,35	5,55	19,58	229,24	— 0,89	46,2	+ 2,0
	Rückstandfett	19,52	3,02	15,45	218,23	+ 1,29	47,2	+ 3,0
Butter 60 Tle., Cocosfett 10 Tle., Margarine 30 Tle., Triacetin 0 Tle.	Ausgangsfett	20,21	3,42	16,96	223,86	— 3,65	45,8	+ 1,6
	Rückstandfett	19,92	3,30	16,57	223,53	— 3,61	45,5	+ 1,3
60 „ 10 „ 28 „ 2 „	Ausgangsfett	29,03	6,12	21,08	233,87	— 4,84	44,7	+ 0,5
	Rückstandfett	19,92	3,36	16,85	224,96	— 5,04	45,9	+ 1,7

Zwar habe ich bis jetzt triacetinhaltige Butter im Handel nicht angetroffen, aber auf die Möglichkeit einer Verfälschung mit Glyceriden niederer Fettsäuren ist schon wiederholt hingewiesen. Daß eine solche Verfälschung auch lohnend sein kann, zeigt folgende Berechnung: Beträgt der Preis von 100 kg eines zur Verfälschung der Butter geeigneten Fremdfettes 150 Mk., so kostet eine Mischung aus 96 kg desselben mit 4 kg Triacetin 162 Mk., eine Mischung aus 94 kg mit 6 kg Triacetin 168 Mk., während der Preis von Butterfett ein wesentlich höherer ist.

Mancher Leser dürfte vielleicht zunächst annehmen, daß diese Mitteilung der Untersuchungsergebnisse die Verfälschung der Butter eher anrege als bekämpfe und daher besser unterblieben sei. Der Umstand, daß die behandelte Verfälschungsart der Butter, wie ich gezeigt habe, leicht nachweisbar ist, wird aber warnend wirken. Jedenfalls möchte ich die Fachgenossen auf die Möglichkeit, aus Kunstspeisefetten eine „analysenfeste Butter" mit normaler Reichert-Meißl'scher und Verseifungszahl herzustellen, aufmerksam machen.

Über die Behandlung der Weinfässer mit Formaldehyd und dessen Nachweis und Bestimmung im Weine.

Von

F. Schaffer in Bern.

[Eingegangen am 21. Oktober 1908.]

Die Reinigung der infolge nachlässiger Behandlung verschimmelten Fässer bietet nicht selten ziemlich große Schwierigkeiten und muß jedenfalls immer mit vieler Sorgfalt ausgeführt werden, um Infektionen des in solche Gebinde eingefüllten Weines, Beigeschmack etc. zu vermeiden. Zur Desinfektion solcher Fässer (Wein- und Bierfässer) bringt nun seit einiger Zeit die Chemische Fabrik Schering, A.-G. in Berlin, Formalinpastillen nebst einer Lampe für Fässer eingerichtet in den Handel[1]. Die Lampe dient zur Vergasung der Pastillen in bekannter Weise und wird ins Spundloch der Fässer eingehängt. Je eine Pastille genügt zur Desinfektion von 4 hl Rauminhalt der Fässer. Nach Mitteilungen aus der Praxis soll der Erfolg dieser Behandlung ein vorzüglicher sein. Zur Entfernung des Formaldehyds werden die Fässer nach der Behandlung mit warmem Sodawasser und mit Wasser oder Dampf mehrmals gespült.

Wir stellten uns nun die Aufgabe, zu prüfen, ob in solchen Fällen im Weine noch Formaldehyd (und gegebenenfalls in welchen Mengenverhältnissen) nachweisbar sei, und welches Verfahren zu diesem Nachweise empfohlen werden könne. Von den vielen zum Nachweise des Formaldehyds empfohlenen und gebräuchlichen Methoden dürfen wohl die ins Schweizerische Lebensmittelbuch[2] aufgenommene und diejenige von Arnold und Mentzel[3] als die empfindlichsten bezeichnet werden[4]. Beides sind Farbenreaktionen, die ich für unseren Zweck etwas abgeändert habe. Nach dem ersteren Verfahren werden von 100 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit 20—25 ccm abdestilliert. Zu dem Destillate setzt man einen Tropfen sehr verdünnte wässerige Phenollösung und schichtet auf conc. Schwefelsäure. Bei Anwesenheit von Formaldehyd bildet sich auf der Berührungsfläche ein karmoisinroter Ring. Nach Arnold und Mentzel versetzt man 5 ccm des Destillates oder einer Lösung mit 0,03 g Phenylhydrazinchlorid und 4 Tropfen Ferrichlorid, gibt dann 10 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure und nach der Abkühlung noch soviel Alkohol dazu, bis sich die trübe Flüssigkeit geklärt hat. Beim Wein genügt meistens der im Destillat vorhandene Alkohol schon vollständig. Bei Gegenwart von Formaldehyd entsteht nach Befolgung der später anzugebenden Abänderungen eine Rotfärbung.

Laut Angabe der Autoren Arnold und Mentzel gestattet die Reaktion, noch einen Gewichtsteil Formaldehyd in 40 000 Gewichtsteilen Wasser nachzuweisen.

Unsere Versuche über die Empfindlichkeit der beiden Reaktionen[5] ergaben folgendes:

[1] Deutsches Reichs-Patent No. 96671.

[2] Schweizerisches Lebensmittelbuch. Zweiter Abschn. S. 8.

[3] Diese Zeitschrift 1902, 5, 353.

[4] Noch empfindlicher soll allerdings das Verfahren von Voisinet sein (Diese Zeitschrift 1907, 13, 298). Indessen erschien uns hier die Empfindlichkeit (1 : 10 000 000) zu groß.

[5] Sie wurden teils durch Herrn Assistent Dr. Rufi ausgeführt.

a) Nach dem Verfahren mit Schwefelsäure und Phenollösung ist noch ein Gehalt von 0,1 ‰ Formaldehyd nachweisbar.
b) Mittels Phenylhydrazinchlorid, Eisenchlorid und Schwefelsäure entsteht noch eine deutliche Rotfärbung bei 0,05 ‰ Formaldehyd, während bei 0,01 ‰ die Reaktion kaum mehr bemerkbar ist.

Zu der letzteren Reaktion muß bemerkt werden, daß auch Acetaldehyd nach dem gleichen Verfahren eine Rotfärbung erzeugt, jedoch erst bei viel höherem Gehalt, in wässeriger Lösung z. B. erst bei einem Gehalt von 0,66 %. Daher kommt es, daß wir in gewöhnlichen (formaldehydfreien) Weinen, trotzdem sie Acetaldehyd als Neben produkt der Alkoholgärung enthalten müssen, die Reaktion nach unserer Methode nie erhielten.

Das Verfahren von Arnold und Mentzel ist somit als das empfindlichere vorzuziehen. Es hat auch noch den Vorzug, daß der im Weindestillate enthaltene Alkohol der Reaktion förderlich ist.

Um das Verfahren beim Wein anwenden zu können, ist jedoch zu berücksichtigen, daß dieser, von der bekannten Kellerbehandlung herrührend, fast ausnahmslos etwas schweflige Säure enthält. Dies gilt in erster Linie für den Weißwein, der fast bei jedem Abzug mit schwefliger Säure behandelt wird. Aber auch der Rotwein, den man zwar seltener direkt mit schwefliger Säure versetzt, kommt mit solcher in Berührung, da die Fässer zur Aufbewahrung mit Schwefel eingebrannt werden.

Es war anzunehmen, daß sich das Formalin mit der schwefligen Säure verbinde, und unsere Versuche haben dies auch bestätigt. Wie rasch und vollständig diese Verbindung zustande kommt, zeigt der folgende Versuch: 100 ccm eines Weißweines mit einem Gehalt von 10,3 mg freier schwefliger Säure wurden mit 4 mg Formaldehyd — statt der für die Bindung erforderlichen theoretischen Menge von 4,8 mg — versetzt und nach zweistündigem Stehen abdestilliert. Das Destillat gab mit der Phenylhydrazinchloridreaktion direkt keine Rotfärbung, wurde es aber (mit N.-Kalilauge) alkalisch gemacht und nach einer Viertelstunde unter Zusatz von genügend überschüssiger Schwefelsäure untersucht, so entstand eine deutliche Rotfärbung. Weine aus der Praxis, die in mit Formalin behandelten Fässern gelagert hatten, ergaben Destillate, die ebenfalls bei der direkten Prüfung keine Rotfärbung zeigten, jedoch nach einigem Stehen mit Alkali und nachheriger Prüfung deutlich rot wurden. Am deutlichsten wurde die Reaktion erhalten, wenn der Wein vor der Destillation mit Phosphorsäure versetzt wurde. Dieser Zusatz ist offenbar für die Destillation des an schweflige Säure gebundenen Formaldehydes förderlich.

Die Methode gestaltet sich nun wie folgt: 100 ccm Wein werden mit 5 ccm Phosphorsäure (von 1,3 spezifischem Gewicht) versetzt und destilliert, bis etwa 30 ccm übergegangen sind. Das Destillat wird (mit 5 ccm N.-Kalilauge) alkalisch gemacht und 1/4 Stunde stehen gelassen. Hierauf wird es mit Schwefelsäure neutralisiert und nach dem Verfahren von Arnold und Mentzel geprüft. Die Rotfärbung tritt sofort ein, kann aber bei ganz geringem Gehalt schon nach wenigen Minuten wieder verschwinden.

In dem Weine aus einem Faß, das 14 Tage vorher mit Formalin behandelt, dann mit Soda und heißem Wasser dreimal gespült worden war, wurde noch eine deutlich bemerkbare Rotfärbung festgestellt. Diese Rotfärbung zeigte sich im gleichen Weine auch noch nach 2 Monaten. Immerhin war nach unseren Versuchen in diesem Falle das vorhandene Formalin nicht quantitativ bestimmbar.

Als einfaches Verfahren für die quantitative Bestimmung möchten wir das folgende empfehlen:

Schon Legler[1]) hat darauf aufmerksam gemacht, daß der Formaldehyd sich leicht schon mit verdünntem Ammoniak zu Hexamethylentetramin verbindet. Die Reaktion verläuft glatt nach der Gleichung $6\,CH_2O + 4\,NH_3 = N_4(CH_2)_6 + 6\,H_2O$, und es kann daher Formaldehyd durch Zusatz von Normal-Ammoniak und Zurücktitrieren der überschüssigen Menge dieser Substanz mit N.-Schwefelsäure bestimmt werden. 1 ccm N.-Ammoniak bindet bei richtigem Vorgehen 45 mg Formaldehyd (CH_2O). Um das Verfahren genauer festzustellen und zu kontrollieren, wurde eine Lösung von je 40 mg Formaldehyd in 30 ccm Wasser mit 2 ccm N.-Ammoniak versetzt und mit 1/10 N.-Schwefelsäure zurücktitriert. Es waren gebunden:

	N.-Ammoniak		Formaldehyd
Nach 5 Minuten	0,65 ccm	entsprechend	29,25 mg
„ 1 Stunde	0,81 „	„	36,45 „
„ 2 Stunden	0,85 „	„	38,25 „
„ 3 „	0,87 „	„	39,15 „

Um den Formaldehyd aus dem Weine möglichst vollständig zu erhalten, muß nach Zusatz von Phosphorsäure mindestens 3/4 des verwendeten Weines (am besten unter Einleiten von Wasserdampf) abdestilliert werden. Das Destillat wird mit 5 ccm N.-Kalilauge 1/4 Stunde stehen gelassen und dann mit Schwefelsäure genau neutralisiert, wobei Lackmus oder Rosolsäure als Indikator Verwendung findet. Hierauf versetzt man mit überschüssigem N.-Ammoniak[2]), schüttelt um und läßt während 3 Stunden stehen. Nach dieser Zeit kann das überschüssige Ammoniak (mit 1/10 N.-Schwefelsäure) zurücktitriert werden.

Wie weit die Empfindlichkeit dieses Verfahrens geht, mögen folgende Beispiele zeigen: Zu 100 ccm Wein wurden 20 bezw. 40 mg Formaldehyd hinzugefügt. Die Bestimmung ergab 17,55 bezw. 37,35 mg. Ganz kleine Gehalte an Formaldehyd, z. B. 10 bis 100 mg im Liter, können auch nach dem Verfahren von Arnold und Mentzel colorimetrisch bestimmt werden[3]).

Es wird Sache des Hygienikers sein, die etwaige Gesundheitsschädlichkeit ganz kleiner Mengen Formaldehyd in einem Getränk, das unter Umständen täglich genossen wird, zu begutachten. Für uns war es von Bedeutung, nicht unvorbereitet da zu stehen, falls eine weitergehende Einführung des Verfahrens der Fässerreinigung mit Formaldehyd eine häufigere Kontrolle des Weines in dieser Hinsicht notwendig machen wird.

---

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1883, **16**, 1333. — Vergl. auch Zeitschr. analyt. Chem. 1892, **31**, S. 343, 1894, **33**, S. 87, 1897, **36**, S. 18 ff. und 1900, **39**, 60 ff.

[2]) Meistens werden 1—2 ccm N.-Ammoniak genügen.

[3]) Man vergleicht die Rotfärbung der Lösungen von 10, 20, 30 .... 100 mg Formaldehyd im Liter mit der Intensität der Reaktionen der entsprechend vorbereiteten Weindestillate.

Über den Nachweis von Sadebaumöl.

Von

A. Beythien und **P. Atenstädt.**

Mitteilung aus dem Chemischen Untersuchungsamte der Stadt Dresden.

[Eingegangen am 28. Oktober 1908.]

Die Sadebaumspitzen (Herba seu Summitates seu Frondes Sabinae), die Zweigspitzen des zu den Cupressineen gehörenden Sadebaums, Sabinakrautes oder Sevenkrautes (Sabina officinalis, Juniperus Sabina), bilden das wirksamste und daher am meisten angewandte Abortivmittel, welches dem Sachverständigen in allen Strafprozessen wegen Abtreibung entgegentritt. Ihre Erkennung bietet bei der charakteristischen Gestalt der Zweige im allgemeinen keine besonderen Schwierigkeiten dar. Die dachziegelförmig angeordneten, mit je einer Öldrüse versehenen Blättchen sind kaum zu verkennen oder doch höchstens mit den Zweigen einiger verwandter Juniperus- (virginiana), Cypressen- oder Thuja-Arten zu verwechseln. Der letztere Umstand erscheint aber für die praktischen Aufgaben der forensischen Chemie ohne größere Bedeutung, weil die genannten Drogen nach Husemann eine ganz analoge Wirkung äußern.

Im Hinblick auf diese ihnen bekannte, verhältnismäßig leichte Erkennbarkeit vermeiden daher die raffinierteren Kurpfuscher, welche aus der Anstiftung und Beihilfe zur Abtreibung ein Gewerbe machen, die Droge selbst. Sie verwenden an ihrer Stelle das ätherische Öl des Sadebaumes (Oleum Sabinae), welches die Wirkung der Spitzen in erhöhtem Maße besitzt und nun dem chemischen Nachweise außerordentliche Schwierigkeiten darbietet, besonders wenn gleichzeitig noch Nadeln und Beeren des gewöhnlichen Wacholders oder aus ihnen dargestellte ätherische Öle und Extrakte zugegen sind.

Versuche, das Sadebaumöl mit Hilfe qualitativer Reaktionen zu ermitteln, scheinen bisher nur in sehr geringer Zahl angestellt worden zu sein, wenigstens haben wir in der uns zur Verfügung stehenden Literatur lediglich die folgenden drei Angaben von Jaworowski[1]) auffinden können:

1. Man erhitzt 6 ccm verdünnte Schwefelsäure und 5 Tropfen Milchsäure mit einem Tropfen Sadebaumöl, verdünnt darauf mit 5 ccm Wasser und schüttelt mit Benzol oder Äther. Das Benzol soll sich hierbei grün färben mit einem gelben oder bläulichen Schein, während der Äther eine braune Farbe annehmen und die wässerige Flüssigkeit eine grüne Fluorescenz zeigen soll. Auf Zusatz von Benzol zu der ätherischen Ausschüttelung färbt sich nach Jaworowski die obere Schicht des Äthers grün, und die braune Substanz fällt in Form eines braunen, klaren Ringes nach unten.

2. Die Lösung von einem Tropfen Sadebaumöl in 4 ccm 90%-igem Alkohol erzeugt, auf verdünnte Schwefelsäure geschichtet, einen roten Ring.

3. Schüttelt man einen Tropfen Sadebaumöl mit 20 ccm Wasser, läßt zwölf Stunden stehen, behandelt hierauf mit 0,3 g Magnesiumcarbonat und schichtet die filtrierte Flüssigkeit auf verdünnte Schwefelsäure, so entsteht an der Berührungszone ein grünlich-gelber Ring.

---

[1]) Pharm. Zeitschr. f. Rußland **33**, 374; Zeitschr. analyt. Chem. 1897, **36**, 808.

Eine Nachprüfung dieser Angaben hat folgendes Ergebnis gezeitigt: Mit verdünnter Schwefelsäure sind überhaupt keine Reaktionen zu erhalten. Erst bei Anwendung einer Schwefelsäure von 70—80 Vol.-% treten die von Jaworowski beobachteten Farbenerscheinungen auf. Sie unterscheiden sich aber so gut wie gar nicht von den durch Wacholderöl erzeugten und sind daher für den vorliegenden Zweck nicht geeignet.

Auch unsere eigenen Untersuchungen über das Verhalten des Sadebaumöles gegen die verschiedensten Reagenzien haben charakteristische Unterscheidungsmerkmale nicht zutage gefördert. Insbesondere zeigt sich die intensive Rotfärbung beim Schütteln von einem Tropfen des Öles mit 5 Tropfen einer 1%-igen Furfurollösung und 10 ccm rauchender Salzsäure sowohl beim Sadebaumöl als bei dem aus Zweigen oder Beeren abdestillierten Wacholderöl.

Einen gewissen Anhalt vermag unter Umständen die Reaktion mit Zinnchlorür zu liefern. Erhitzt man eine Mischung von 2 ccm Sadebaumöl und 0,5 ccm Zinnchlorürlösung unter schwachem Umschütteln kurze Zeit im siedenden Wasserbade, so färbt sich die Zinnchlorürlösung intensiv gelb; die anfangs weiße Ölschicht nimmt schnell eine braune Farbe an und erscheint nach 3 Minuten dunkelrotbraun. Bei Verwendung von Wacholderöl aus Zweigen (C. A. Büchner) wird die Zinnchlorürlösung nur schwach gelblich, und die Bräunung der Ölschicht tritt erst nach längerem Erhitzen ein. Die Reaktion gestattet aber selbst in der Hand des Geübten nur Zusätze von 10% Sabinaöl nachzuweisen, ist also für die Anforderungen der Praxis nicht scharf genug und versagt überdies gänzlich bei Gegenwart von Wacholderöl aus Beeren und bei Kienöl, welche ein analoges Verhalten wie Sadebaumöl zeigen.

Bei dieser Sachlage erschien es zweckmäßig, eine Reihe chemischer und physikalischer Konstanten des Sabinaöles zu bestimmen, da seine Zusammensetzung von derjenigen der übrigen Cupressineen- und Coniferenöle wesentlich abweicht. Als charakteristischen Bestandteil enthält es nach E. Fromm[1]) neben den Terpenen Sabinen und Cadinen vor allem den ungesättigten Alkohol Sabinol, der zum größten Teile in Form seines Essigsäureesters zugegen ist. Im Gegensatz dazu bestehen die Wacholderöle hauptsächlich aus Pinen und Cadinen und können daher keine Verseifungszahl ergeben. Zu den Versuchen wurde ein Sabinaöl (Oleum Sabinae) von Schimmel & Co. in Leipzig, ein Wacholderöl aus Zweigen (Oleum Juniperi e ligno) von C. A. Büchner in Rudolstadt und ein Wacholderöl aus Beeren (Oleum Juniperi baccarum) von Gehe & Co. herangezogen. Die Untersuchung ergab folgende Befunde:

Ausgeführte Bestimmungen:	Oleum Sabinae	Ol. Juniperi e ligno	Ol. Juniperi baccarum
Spezifisches Gewicht bei 15°	0,9137	0,8727	0,8571
Spezifische Drehung [α_D]	+ 50,00	+ 7,30	+ 5,95
Refraktion bei 25° (Butter-Refraktometer-Skala)	70,00	71,20	64,00
Jodzahl	232,21	313,80	329,44
Verseifungzahl	120,30	6,84	6,00
Siedepunkt (nicht konstant)	über 165° (Beginn bei 170°)	teilweise unter 165° (Beginn bei 155°)	unter 165° (der größte Teil zwischen 155–165°)

[1]) Chem.-Ztg. 1898, 22, 789 und 1900, 24, Repert. 159.

Nach vorstehenden Ergebnissen bietet die Refraktion kein Merkmal zur Unterscheidung der genannten ätherischen Öle, und auch die Jodzahlen weichen für diesen Zweck zu wenig voneinander ab. Wichtiger schon erscheinen die Verschiedenheiten im spezifischen Gewichte und das Verhalten bei der fraktionierten Destillation. Ein sicherer Nachweis des Sabinaöles wird sich aber mit Hilfe der hohen Verseifungszahl und der hohen spezifischen Drehung führen lassen. Die letztere Eigenschaft kann auch noch bei Gegenwart von Coniferenölen und von Terpentinöl, die mit Ausnahme einiger amerikanischen Terpentinöle entweder optisch inaktiv oder linksdrehend sind, mit Erfolg herangezogen werden. Sie besitzt außerdem den Vorzug, daß sie nur einen Tropfen Öl erfordert, während es bei forensischen Untersuchungen selten gelingen wird, die zur Bestimmung der Verseifungzahl erforderliche Substanzmenge zu isolieren.

Das wichtigste Kriterium für die Gegenwart von Sabinaöl wird übrigens nach wie vor der charakteristische Geruch bleiben, der von einigen Autoren als aromatisch, von anderen sogar merkwürdigerweise als angenehm aromatisch bezeichnet wird, nach unseren Erfahrungen aber einfach scheußlich ist. Gewiß gilt auch hier das Sprichwort: De gustibus non est disputandum, aber jedenfalls standen alle diejenigen, welche bei uns mit dem Sabinaöl zu tun gehabt hatten, noch tagelang nachher bei ihren Kollegen und Familienmitgliedern in üblem Geruche. Vergleichende Prüfungen von Gemischen aus Wacholderölen und Wacholderextrakt mit wechselnden Mengen Sabinaöl ergaben, daß noch 0,1 % des letzteren mit Sicherheit an dem charakteristischen Geruche erkannt werden können. Besonders deutlich kommt der Geruch beim Verdünnen mit Wasser und nachherigem Erwärmen zur Geltung.

Kürzere Mitteilungen aus der Praxis.

Von **A. Beythien** und **Konrad Frerichs** in Dresden.

[Eingegangen am 28. Oktober 1908.]

I. Über den Fettgehalt der im Handel befindlichen Kakaopulver.

Von **A. Beythien.**

Der auf der 4. Jahresversammlung der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker in Dresden gefaßte Beschluß: „Kakaopulver mit weniger als 25 % Fettgehalt ist keine Normalware mehr" hat bekanntlich von der Kakao-Kompagnie Theodor Reichard in Wandsbeck-Hamburg, welche sich in erster Linie durch ihn getroffen fühlte, heftigen Widerspruch erfahren und eine lebhafte Polemik in wissenschaftlichen und anderen Zeitschriften hervorgerufen. Im Gegensatz dazu schien der Verband Deutscher Schokoladenfabrikanten, nach den Äußerungen hervorragender Mitglieder zu schließen, dieser Begriffsbestimmung sympathisch gegenüberzustehen. Im Verlaufe der letzen Zeit hat sich aber in den Anschauungen dieses Verbandes aus mir nicht bekannten Gründen eine Wandlung vollzogen, welche in dem im Jahre 1907 gefaßten Beschlusse, von der Festsetzung einer Mindestgrenze für den Fettgehalt abzusehen, zum Ausdruck gelangte.

Da es mir erwünscht schien, den Einfluß dieser veränderten Stellung auf die Zusammensetzung der jetzt in den Verkehr gelangenden Kakaopulver kennen zu lernen,

habe ich im Verlaufe dieses Jahres die Entnahme einer größeren Zahl von Kakaoproben angeregt und in allen den Gehalt an Fett ermitteln lassen. Die von den Stadtbezirksaufsehern sämtlicher 22 Bezirke in beliebigen Geschäften und ohne besondere Auswahl entnommenen 103 Proben entstammten 35 verschiedenen Firmen, und zwar 11 Dresdener, 14 anderen deutschen, 8 holländischen und 2 schweizerischen Fabriken. In nachfolgender Übersicht (Tabelle I) über die erlangten Untersuchungsbefunde sind in der 3. Spalte die Dresdener Firmen mit den laufenden Ziffern I bis XI, die anderen deutschen Firmen mit XII bis XXV, die holländischen Firmen mit XXVI bis XXXIII und die schweizerischen Firmen mit XXXIV und XXXV bezeichnet worden.

Tabelle I.

Laufende No.	Fett-gehalt %	Firma	Laufende No.	Fett-gehalt %	Firma	Laufende No.	Fett-gehalt %	Firma
1	13,90	XXVI	36	20,87	V	71	26,08	XXII
2	14,65	XXVI	37	20,88	VII	72	26,10	XXIII
3	15,06	XIII	38	20,98	VIII	73	26,14	XXII
4	15,66	II	39	20,98	XIII	74	26,42	IX
5	15,88	XII	40	21,02	I	75	26,54	XXVIII
6	15,90	III	41	21,54	XVII	76	26,90	XXIII
7	16,10	XIV	42	21,56	V	77	27,50	V
8	16,10	XIII	43	21,82	XVII	78	27,80	XI
9	16,51	II	44	22,48	II	79	28,36	XXVIII
10	16,54	XIII	45	22,81	XVII	80	28,81	XXVIII
11	16,85	IV	46	22,81	XX	81	28,91	XXVIII
12	16,94	XIII	47	22,86	I	82	29,00	XXX
13	17,08	XXVI	48	23,01	III	83	29,18	XXXI
14	17,31	V	49	23,07	XIX	84	29,27	IX
15	17,34	VI	50	23,08	XVIII	85	29,48	XXXV
16	17,37	XIII	51	23,19	XII	86	29,84	IV
17	17,67	XII	52	23,26	I	87	29,86	XXII
18	17,70	XIII	53	23,36	XXIX	88	29,87	XXXII
19	17,88	I	54	23,48	XX	89	29,89	XXXII
20	17,94	II	55	23,62	XI	90	29,97	XXXII
21	17,97	VI	56	23,65	XIV	91	30,28	XXXIII
22	18,00	III	57	23,76	VI	92	30,48	XXXIII
23	18,20	XV	58	23,78	IX	93	30,58	XXVIII
24	18,34	XXVII	59	23,94	II	94	30,63	XXXV
25	18,50	IV	60	23,94	XXVIII	95	30,69	XXXIV
26	19,08	II	61	24,00	XX	96	30,75	XXXIV
27	19,08	XIII	62	24,51	XXIX	97	30,85	XXXIV
28	19,40	II	63	24,58	X	98	30,90	XXXIV
29	19,49	XIV	64	24,68	XXI	99	31,32	XXIV
30	19,68	II	65	24,95	V	100	32,46	XXV
31	19,68	XVI	66	25,09	VII	101	32,74	III
32	19,82	XII	67	25,42	IV	102	33.95	XXII
33	20,25	XII	68	25,55	XI	103	34,55	XXXIV
34	20,45	XIII	69	25.63	XXVIII			
35	20,69	XV	70	25,78	XIII			

In etwas zusammengezogener Form gewährt diese Tabelle folgendes Bild:

Tabelle II.

Fettgehalt %	Zahl der Proben	Bezeichnung der Fabriken	Fettgehalt %	Zahl der Proben	Bezeichnung der Fabriken
13–14	1	XXVI	24–25	4	V, X, XXI, XXIX
14–15	1	XXVI	25–26	5	IV, VII, XI, XIII, XXVIII
15–16	4	II. III, XII, XIII	26–27	6	IX, XXII (2-mal), XXIII (2-mal), XXVIII
16–17	6	II, IV, XIII (3-mal), XIV	27–28	2	V, XI
17–18	10	I, II, III, V, VI (2-mal), XII, XIII (2-mal), XXVI	28–29	3	XXVIII (3-mal)
18–19	3	IV, XV, XXVII	29–30	9	IV, IX. XXII, XXX, XXXI XXXII (3-mal), XXXV
19–20	7	II (3-mal), XII, XIII, XIV, XVI	30–31	8	XXVIII, XXXIII (2-mal), XXXIV (4-mal), XXXV
20–21	7	V, VII, VIII, XII, XIII (2-mal), XV	31–32	1	XXIV
21–22	4	I, V, XVII (2-mal)	32–33	2	III, XXV
22–23	4	I, II, XVII, XX	33–34	1	XXII
23–24	14	I, II, III, VI, IX, XI, XII, XIV, XVIII, XIX, XX (2-mal), XXVIII, XXIX	34–35	1	XXXIV

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß von den untersuchten 103 Proben nicht weniger als 32 unter 20% und sogar 65 unter 25% Fett enthielten, daß sich also das früher in Dresden beobachtete Verhältnis stark verändert hat. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß einerseits die gleichen Fabrikate verschiedener Firmen mehrfach vertreten sind, während andererseits Erzeugnisse der Firma Reichard, deren niedriger Fettgehalt ja bekannt ist, gar nicht entnommen wurden. Da hierdurch das Bild naturgemäß etwas verwischt wird, so erscheint es zur Erlangung eines besseren Überblickes über die jetzigen Handelsverhältnisse zweckmäßig, die erlangten Untersuchungsbefunde nach den einzelnen Fabriken zusammenzustellen; es ergibt sich dann folgendes Bild:

Tabelle III.

No. der Firma	Sitz der Fabrik	Zahl der Proben mit Fettgehalten unter 20%	von 20-25%	über 25%	No. der Firma	Sitz der Fabrik	Zahl der Proben mit Fettgehalten unter 20%	von 20-25%	über 25%
I	Dresden	1	3	—	XIX	Köln	—	1	—
II	„	6	2	—	XX	Poessneck	—	3	—
III	„	2	1	1	XXI	Darmstadt	—	1	—
IV	„	2	—	2	XXII	Magdeburg	—	—	4
V	„	1	3	1	XXIII	Halle	—	—	2
VI	„	2	1	—	XXIV	Görlitz	—	—	1
VII	„	—	1	1	XXV	Köln	—	—	1
VIII	„	—	1	—	XXVI	Holland	3	—	—
IX	„	—	1	2	XXVII	„	1	—	—
X	„	—	1	—	XXVIII	„	—	1	6
XI	„	—	1	2	XXIX	„	—	2	—
XII	Zeitz	3	2	—	XXX	„	—	—	1
XIII	Altona	7	2	1	XXXI	„	—	—	1
XIV	Leipzig	2	1	—	XXXII	„	—	—	3
XV	Wittenberg	1	1	—	XXXIII	„	—	—	2
XVI	Viersen	1	—	—	XXXIV	Schweiz	—	—	5
XVII	Leipzig	—	3	—	XXXV	„	—	—	2
XVIII	Berlin	—	1	—					

Es zeigt sich nunmehr, daß von den 35 Firmen, deren Erzeugnisse zur Untersuchung gelangten, 13 Kakaopulver mit weniger als 20 % und 25 solche mit weniger als 25 % Fett herstellten. Unter den übrigen 10, von denen nur Proben mit mehr als 25 % Fett eingeliefert wurden, befanden sich neben 4 deutschen vor allem die schweizerischen und nahezu alle holländischen Fabriken. Die Erzeugnisse zweier wenig bekannten holländischen Firmen, deren Fettgehalt unter 20 % lag, waren durch Schalen verfälscht, und es macht daher den Eindruck, als ob die reellen ausländischen Fabriken zurzeit aus Grundsatz weniger stark abpreßten. Hingegen bringen die meisten deutschen Fabriken, auch die dem Verbande angehörenden, neben fettreicheren auch sehr fettarme Kakaos mit weniger als 20 % Fett in den Verkehr, und auch die anfänglich gehegte Absicht, die letzteren als „Magerkakao" zu bezeichnen, ist anscheinend wieder aufgegeben worden. Wenigstens trug unter den eingelieferten 103 Proben nur eine einzige die Inschrift „Stark entfettet". Dafür haben einige Dresdener Fabrikanten mir die Absicht geäußert, unter 20 % nicht herunterzugehen.

Die Vertreter der amtlichen Nahrungsmittelkontrolle werden nicht unterlassen, diesen Verhältnissen Rechnung zu tragen. Sollten sie auch in Zukunft die Beschränkung des Fettentzuges bis auf einen Gehalt von 20 oder 25 % für notwendig erachten, so wird ihrem Vorgehen jedenfalls nicht mehr der Vorwurf gemacht werden können, daß es gegen eine einzige Firma gerichtet ist.

II. Über den Nachweis von Zuckerkalk in Milch und Rahm.

Von **Konrad Frerichs.**

Wie bereits in dem Jahresberichte des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden für das Jahr 1907[1]) mitgeteilt worden ist, sind auch in Dresden Verfälschungen von Sahne durch Zuckerkalk zur Kenntnis der Behörde und zur gerichtlichen Aburteilung gelangt. Den Anlaß zum strafrechtlichen Einschreiten bot eine anonyme Anzeige, welche die Auffindung größerer Mengen Zuckerkalklösung vom spezifischen Gewichte 1,1411 und einem Gehalte von 23,88 % Saccharose und 4,50 % Calciumoxyd bei einem Händler ermöglichte. Ein allgemeines Vorgehen gegen diesen, vom hygienischen Standpunkte aus sicher höchst unerwünschten Zusatz erschien aber aussichtslos, solange eine exakte Methode zu seinem chemischen Nachweise fehlte. Versuche, aus dem Gesamtgehalte der Asche an Kalk und an Kohlensäure irgend einen Anhalt zu gewinnen, hatten sich wegen der geringen Menge des nach Vorschrift angewandten Zuckerkalkes als aussichtslos erwiesen, und aus dem gleichen Grunde versprachen die von Beythien und Friedrich[2]) nachgeprüften Reaktionen auf Saccharose nur geringen Erfolg. Um so erwünschter war uns daher die Veröffentlichung der Methode von E. Baier und P. Neumann[3]), welche von vornherein den Eindruck der Brauchbarkeit machte und daher auf Veranlassung von Herrn Direktor Beythien einer Nachprüfung unterzogen wurde. Wenn ich mir gestatte, die erlangten Ergebnisse kurz zur Kenntnis der Fachgenossen

[1]) Pharm Zentralhalle 1907, 48, 259.
[2]) Pharm. Zentralhalle 1907, 48, 39.
[3]) Diese Zeitschrift 1908, **16**, 51.

zu bringen, so glaube ich hiermit auch den Wünschen der geschätzten Verfasser der Methode zu entsprechen.

Von den im Verlaufe der regelmäßigen Revisionen eingelieferten Milchproben wurden je 25 ccm nach Baier und Neumann mit 10 ccm einer 5 %-igen Uranacetatlösung versetzt, umgeschüttelt und nach 10 Minuten langem Stehen filtriert. 10 ccm des völlig klaren Filtrates wurden mit 2 ccm einer kaltgesättigten Ammoniummolybdatlösung und 8 ccm Salzsäure (1 Teil 25 %-ige Säure und 7 Teile Wasser) vermischt und 10 Minuten lang in ein auf 80° C erwärmtes Wasserbad gehängt. Nach Verlauf dieser Zeit hatten alle Proben einen rein grünlichen (hell apfelgrünen) Farbenton angenommen.

Die gleichen Milchproben erhielten nun wechselnde Zusätze von Rohrzucker, bezw. Zuckerkalklösung, sodaß ihr Gehalt an Saccharose 0,01 bis 0,1 % betrug, und wurden darauf in gleicher Weise wie vorhin weiterbehandelt. Jetzt zeigte sich in allen Fällen, mit Ausnahme der 0,01 % enthaltenden Probe, eine blaue Farbe, deren Stärke mit der Menge der zugesetzten Saccharose anstieg und noch einen Gehalt von 0,02 % Saccharose mit Sicherheit zu erkennen gestattete.

Zür Prüfung des Verhaltens von Sahne wurden mehrere Wochen lang bei Gelegenheit der Milchrevisionen je 10 Proben Sahne entnommen. Die mit Uranacetat und Ammoniummolybdat erhaltenen Lösungen erschienen auch hier, wie bei Vollmilch, rein hellgrün, während schon Zusätze von 0,01 bis 0,02 % Saccharose einen deutlich blauen Farbenton hervorriefen.

Da nach den Gebrauchsanweisungen mindestens soviel Zuckerkalklösung zugesetzt werden soll, wie einem Gehalte von ungefähr 0,09 % Saccharose entspricht, so ist hiermit die Brauchbarkeit der Methode von Baier und Neumann hinreichend dargetan. Zum mindesten eignet sie sich vortrefflich zu einer Überwachung der Handelssahne und zu einer Auslese verdächtiger Proben, da ein negativer Ausfall der Reaktion unter allen Umständen die Abwesenheit von Zuckerkalk erweist.

Bei einem Auftreten der charakteristischen Blaufärbung ist allerdings, wie bereits Baier und Neumann anführen, zu berücksichtigen, daß auch Zucker allein zugesetzt worden sein kann, doch wird man alsdann in der Praxis meist größere Zuckermengen antreffen. Immerhin erscheint es in solchen Fällen zur Führung des sicheren Nachweises von Calciumsaccharat geboten, auch die Bestimmung des Kalkzusatzes heranzuziehen. Nach den von Baier und Neumann mitgeteilten Analysen schwankt der Gehalt an durch Ammoniak allein nicht fällbarem Calciumoxyd in natürlicher Milch zwischen 0,013 und 0,0184 %, während er durch Zusatz von 6 g Zuckerkalk pro 1 l auf 0,02 bis 0,028 % erhöht wird. Diese Differenzen sind allerdings vielfach zu klein, um darauf einen sicheren Beweis zu gründen, und es wird daher jedenfalls noch eines größeren Analysenmaterials bedürfen, um die Schwankungen des natürlichen Kalkgehaltes der Milch mit Sicherheit festzustellen. Wir hoffen, dazu gelegentlich weitere Beiträge liefern zu können.

Aber auch mit dieser Einschränkung kann die Methode von Baier und Neumann als ein wertvolles Hilfsmittel des Nahrungsmittelchemikers bezeichnet werden, welches geeignet erscheint, den in der Praxis meist beobachteten größeren Zuckerkalk-Zusätzen wirksam zu begegnen.

Referate.

Allgemeine Bestandteile der Nahrungs- und Genußmittel.

Obermeyer und **Pick**: Über die chemischen Grundlagen der Arteigenschaften der Eiweißkörper. Bildung von Immunpräzipitinen durch chemisch veränderte Eiweißkörper. (Wiener Klin. Wochenschr. **1906**, **19**, 327—334.) — Verwendet man zur Vorbehandlung von Versuchstieren nicht genuine unveränderte Eiweißkörper, wie man sie im Tier- oder Pflanzenkörper vorfindet, sondern Eiweiß, das man verschiedenen Veränderungen ausgesetzt hat, so beobachtet man eine Anpassung des Organismus an diese künstlich erzeugten Veränderungen, indem das gebildete Immunserum in seiner Einwirkung auf verschiedene Eiweißprodukte derselben Tierart mehr oder weniger diese Veränderung ausdrückt. Injiziert man z. B. einem Kaninchen längere Zeit hindurch unverändertes genuines Rinderserumeiweiß, so reagiert das erhaltene Immunpräzipitin dementsprechend auf genuines Rinderserumeiweiß, aber nicht auf durch Hitzeeinwirkung verändertes, auch dann nicht, wenn man etwa die Immunisierung sehr lange fortsetzt und ein sehr hochwertiges Normalimmunserum erzeugt. Unternimmt man dagegen den Versuch mit einem durch Hitze veränderten, etwa in verdünnter Lösung kurz aufgekochten Serumeiweiß und immunisiert nunmehr damit, so ist das erhaltene Immunserum ein völlig anderes; es reagiert nicht allein mit nativem Rinderserumeiweiß, sondern auch mit gekochtem Rindereiweiß und einer ganzen Reihe von Spaltungsprodukten, auf welche mit dem Normalimmunserum niemals eine Reaktion zu erzielen ist. Das neue Immunpräzipitin ist ebenso streng artspezifisch wie das alte Normalimmunpräzipitin und wirkt in den gegebenen Grenzen ausschließlich auf Abkömmlinge der Rindereiweißkörper. Man muß demnach im Eiweiß zweierlei Gruppierungen voraussetzen, von denen die eine, die originäre Gruppierung, die Artspezifität bedingt, während die andere, die konstitutive Gruppierung, die durch die jeweilige Gesamtstruktur des Eiweißkörpers beeinflußte Spezifität anregt. Verff. versuchten nun diese Annahme einer stattgefundenen Änderung der Konfiguration im Eiweiß durch Versuche mit gebildeten Alkalialbuminat, Acidalbumin, Formaldehydeiweiß und durch langdauernde Einwirkung von Toluol auf Eiweiß zu beweisen. Ferner wurden Versuche mit tryptischen und oxydativen Eiweißspaltungsprodukten angestellt, wobei Verff. nachweisen konnten, daß bei längerer Einwirkung von Trypsin auf koaguliertes Eiweiß ein Immunserum entsteht, das fast ausschließlich auf tryptische Spaltungsprodukte einzuwirken scheint; die Artspezifität bleibt hier sowohl wie bei oxydativer Spaltung völlig erhalten. Die originäre Gruppierung im Eiweißmolekül leistet selbst eingreifenden Prozessen gegenüber somit bedeutenden Widerstand. Weitere Versuche zeigten, daß bei dem Eintritt der Jodgruppe oder Nitro- oder Diazogruppe in das Eiweiß dieses derartige Veränderungen durchmacht, daß die Artspezifizität des Eiweißes verschwindet. Die Ergebnisse der Verff. machen es somit wahrscheinlich, daß die artspezifische Gruppierung im Eiweißmolekül in der Hauptsache von Gruppen beeinflußt wird, welche mit den aromatischen Kernen des Eiweißes zusammenhängen und zwar derart, daß der aromatische Komplex etwa den Mittelpunkt abgibt für die jeweilige artcharakteristische Gruppierung der Seitenketten; durch den Eintritt der Substituenten werden dann diese artcharakteristischen Unterschiede wieder ausgeglichen. Die Versuche zeigen weiter, daß die Charakteristik der konstitutiven Gruppierung einerseits durch Änderungen, welche sich im Bereiche des aromatischen bezw. des heterocyklischen Kernes abspielen, wesentlich beeinflußt wird, während andererseits auch die jeweilige Gesamtgruppierung des betr. Eiweißmoleküls mitspielt. Die Änderungen der konstitutiven Spezifizität lassen jedoch die Artspezifizität unbeeinflußt.

Max Müller.

N. A. Orlow: Über die Wirkung der Oxalsäure auf Proteinkörper (Farmaz. Journ. 1906, **44**, 321; Chem.-Ztg. 1907, **31**, Rep. 221.) — Die Spaltung von Eiweißkörpern durch Pepsin geht am besten nicht mit Salzsäure, sondern mit Fluorwasserstoffsäure oder Oxalsäure vonstatten. Während die stärkere Wirkung der Fluorwasserstoffsäure der größeren Stärke derselben gegenüber der Salzsäure zugeschrieben werden kann, muß dieselbe bei der Oxalsäure auf einer beschleunigend wirkenden Strukturveränderung des Eiweißkörpers oder auf einer besonders wirksamen Kombination mit Pepsin beruhen. Zur Klärung dieser Frage stellte Verf. Versuche über die Wirkung der Oxalsäure auf Eiweißkörper ohne Pepsin an, indem er Gelatine mit Oxalsäure und verschiedenen anderen Säuren in äquivalenten Mengen bis zum Verschwinden der Biuretreaktion erwärmte. Aus den Versuchen ergab sich, daß Mineralsäuren, Schwefel- und Salzsäure, energischer wirken als Oxalsäure und diese kräftiger als Essigsäure. Die Wirkung der Oxalsäure bei der Pepsinverdauung muß daher auf einer Verbindung mit dem Ferment oder auf einer besonderen Einwirkung auf das Ferment, nicht dagegen auf einer direkten Spaltung der Eiweißkörper beruhen. *A. Scholl.*

P. A. Levene und **C. A. Alsberg:** Die Spaltungsprodukte des Vitellins. (Journ. of Biol. Chem. 1906/7, **2**, 127—133.) — Die Hydrolyse des Vitellins, nach dem Verfahren von E. Fischer ausgeführt, ergab die folgenden Produkte (auf 100 g): Glykokoll in Spuren, Alanin 0,16 g, Leucin 3,30 g, Prolin 4,0, Asparaginsäure 0,6 g, Glutaminsäure 1,0, Phenylalanin 1,0 g, Tyrosin 0,4 g, Histidin Spuren, Arginin 1,2 g, Lysin 2,4 g. *Max Müller.*

A. L. Lumière und **A. Seyewetz:** Über die Unlöslichmachung der Gelatine. (Bull. Soc. Chim. de Paris 1906, **35**, 872—879.) — Auf Grund seiner Versuche kommt Verf. zu folgenden Schlüssen: 1. Die in Formaldehydlösung gebrachte Gelatine nimmt 4 bis 4,8 g Formaldehyd auf (berechnet auf 100 g trockene Gelatine). 2. Die Schnelligkeit der Absorption des Formaldehyds wächst mit der Konzentration der Formaldehydlösungen, jedoch nur bis zur Konzentration von 10%. 3. Die Schnelligkeit der Absorption nimmt bei steigender Temperatur der Formaldehydlösung nur unmerklich zu. 4. Formaldehyd in Dampfform wird viel langsamer von der Gelatine absorbiert als die wässerige Lösung, jedoch ist die in beiden Fällen absorbierte Höchstmenge annähernd gleich. 5. Warmes Wasser zersetzt formolisierte Gelatine langsam; wiederholte Behandlung mit warmem Wasser löst die formolisierte Gelatine völlig auf. 6. Trockene Hitze macht bei 110° nach und nach das Formaldehyd von der formolisierten Gelatine wieder frei. 15%-ige Salzsäure zerlegt die formolisierte Gelatine in Gelatine und Formaldehyd. 7. Die formolisierte Gelatine muß wahrscheinlich als Additionsprodukt und nicht als chemische Verbindung betrachtet werden. *Max Müller.*

H. S. Raper: Zur Kenntnis der Eiweißpeptone. II. Über die durch Jodquecksilberkalium fällbaren Peptone des Blutalbumins. (Beitr. z. chem. Physiol. und Pathol. 1907, **9**, 168—182.) — Verf. hat 12 kg Blutalbumin mit Pepsin und Schwefelsäure verdaut und den Jodquecksilber-Peptonniederschlag näher untersucht. Den in 5%-igem Ammoniumcarbonat löslichen, in Wasser jedoch unlöslichen Anteil des Niederschlags bezeichnet Verf. mit A, den in Wasser löslichen mit B; letzterer wurde nach Entfernung von Jod und Quecksilber mit Alkohol ausgezogen und in einen in Alkohol löslichen (B α) und in einen unlöslichen (B β) getrennt. Die einzelnen Fraktionen versuchte Verf. in gut charakterisierte Derivate zu zerlegen. Aus der Fraktion A wurden 3 Phenylisocyanatverbindungen durch Schütteln der alkalischen Peptonlösungen mit Phenylisocyanat bei 0° gewonnen. (Phenylisocyanatverb. A a, A b, A c.) Die Reinigung der Verbindung A geschah durch

Fällung des Natriumsalzes mit Kohlensäure; dabei fiel ein Teil in Form eines gelatinösen Niederschlages aus, der getrocknet sich in einen in Alkohol unlöslichen Anteil (A a) und einen löslichen (A b) trennen ließ; dieser letztere fiel beim Erkalten nahezu wieder aus (A b), während ein Teil auch in der Kälte in Alkohol löslich blieb (A c). Hydrolyse der Phenylisocyanatverbindung mit konc. Salzsäure ergab eine Base, Lysin, einen ätherlöslichen Körper, Glutaminsäure, Prolin, Leucin, Tyrosin, Anilin und Ammoniak. — Aus der Fraktion B α wurden ebenfalls Phenylisocyanatverbindungen dargestellt. Die in Alkohol unlösliche Fraktion B β gab die Biuret-, die Xanthoprotein-, die Millon'sche, nicht aber die Molisch'sche Reaktion. — Wegen der Einzelheiten muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. *Max Müller.*

H. Schiff: Phenylbiurete und Biuretreaktion. (Liebig's Annal. 1907, **352**, 73—87.) — Verf. beschreibt die Darstellung des symmetrischen Phenylbiurets; beim Kochen dieses Körpers mit Anilin entsteht Diphenylharnstoff und nicht, wie Weith früher angegeben hat, Diphenylbiuret. (Berichte Deutsch. Chem. Gesellschaft 1877, **10**, 1743.) Ferner wurden vom Verf. dargestellt das unsymmetrische Phenylbiuret, das keine Biuretreaktion zeigte sowie beim vorsichtigen Erhitzen mit Anilin das symmetrische Diphenylbiuret und beim Kochen mit Anilin nur Carbanilid gab. Aus den ammoniakalischen Mutterlaugen konnten außer dem unsymmetrischen Phenylbiuret noch Phenylharnstoff, Oxanilid, sym. Diphenylbiuret und Ammoniumoxanilat gewonnen werden. Durch Erhitzen eines Gemisches von Carbanilid und Harnstoff und darauf folgendes Behandeln der Schmelze mit Alkohol wurde Cyanursäure gewonnen. Wurde der Rückstand der alkoholischen Lösung mit Wasser vom Harnstoff befreit, so zeigte diese Lösung wenig Biuret; durch warmes Wasser wurde Monophenylharnstoff gelöst, der nach dem Schmelzen bei 160° in Diphenylharnstoff und Harnstoff zerfiel. Auf Grund seiner Versuche schlägt Verf. vor, als Biuretreaktion nur diejenige zu bezeichnen, die durch Kupfer- oder Nickelsalze mit Aminoamiden oder Diamiden erhalten wird, welche schließlich auf die drei Grundformen: Biuret, Oxamid und Malonamid zurückgeführt werden kann. Dagegen ist die Reaktion der hydroxylierten Amidoxime nicht als Biuretreaktion zu bezeichnen. Als eigentliche Biuretreaktionen sind dagegen diejenigen anzusehen, bei welchen stark basische Körper, auch ohne Gegenwart von fixem Alkali, violette Kupferverbindungen ergeben wie die Imidobiurete (vgl. Monatshefte f. Chemie 1883, **4**, 388, 395, 815 u. 1889, **10**, 86). Verf. hat ferner bereits früher darauf hingewiesen, daß bei manchen Biuretreaktionen stark basischer Verbindungen diese selbst das Alkali ersetzen können. Hierher zu rechnen sind die stark basischen Körper, welche Goto (Zeitschr. physiol. Chem. 1902, **37**, 107) aus Protaminen durch Abbau dargestellt hat und welche Kossel als Protone bezeichnet. Sie geben mit fixen Alkalien intensive Biuretreaktion, aber sie geben violette Kupferderivate auch ohne Alkali. Goto hebt diese Verbindungen gerade deshalb als besonders interessant hervor, weil sie zeigen, daß zum Zustandekommen der Biuretreaktion die Gegenwart von Alkali nicht immer erforderlich ist. *Max Müller.*

H. Euler: Fermentative Spaltung von Dipeptiden. (Ark. Kemi, Min., Geol. 1907, **2**, 76; Chem.-Ztg. 1907, **31**, Rep. 481.) — Bei der Spaltung des Glycylglycins tritt in den meisten Fällen bereits nach $^1/_2$ Stunde infolge Zerstörung des Trypsins eine starke Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit ein. Sie wird beschleunigt durch höheren Gehalt der Lösung an freiem Alkali, dagegen haben weder die Konzentration des Peptids noch die auftretenden Spaltungsprodukte einen nennenswerten Einfluß. Für die Reactionsgeschwindigkeit ist anscheinend das Gleichgewicht zwischen Trypsin und Alkali ausschlaggebend. *A. Scholl.*

H. Euler: Zur Kenntnis der alkalischen Verdauung. (Ark. Kemi, Min., Geol. 1907, **2**, 295; Chem.-Ztg. 1907, **31**, Rep. 481.) — Die Alkalisalze des

Glycylglycins lassen sich leicht durch Erepsin spalten. Die fördernde Wirkung des Alkalis beruht einerseits auf einer Neutralisation des Substrates und andererseits auf der Verhinderung einer Reaktionshemmung durch die auftretenden Spaltungsprodukte. Im keimenden Samen bleibt die Menge des peptidspaltenden Fermentes längere Zeit konstant. Verf. schließt hieraus, daß sich die Fermentsubstanz bereits im ruhenden keimfähigen Samen vorfindet entweder als aktives Ferment oder als Proenzym.

A. Scholl.

D. Bruschi: Verdauung und sekretorische Tätigkeit beim Eiweiß des Rizinus. (Atti R. Accad. d. Lincei Roma 1906, [5] **15**, II, 563—567; Chem. Zentralbl. 1907, I, 356.) — Das von nicht gekeimten Samen getrennte ölhaltige Endosperm des Rizinus ist nicht fähig die Selbstverdauung einzuleiten. Anders verhält es sich bei Trennung kurz nach der Keimung. In diesem Falle zersetzt sich das Endosperm autonom, getrennt vom Embryo, und sezerniert nach außen.

A. Hasterlik.

W. W. Sawitsch: Zur Frage nach der Identität der milchkoagulierenden und proteolytischen Fermente. (Zeitschr. physiol. Chem. 1908, **55**, 84—106.) — Verf. hat vergleichende Versuche über die koagulierenden und proteolytischen Wirkungen beim Magensaft, bei Säften aus dem Pylorus und dem Brunner'schen Teile des Darmes und bei käuflichen Pepsinpräparaten angestellt. Bei den natürlichen Säften konnte eine vollkommene Proportionalität der beiden Wirkungen festgestellt werden, bei den Pepsinpräparaten trat diese Proportionalität erst ein, als die Präparate wiederholt mit Alkohol gereinigt worden waren. *Max Müller.*

A. E. Taylor: Über die Wirkung der Lipase (Journ. of Biologic. Chemist. 1906/07, **2**, 87—104.) — Verf. hat die aus Ricinussamen gewonnene Lipase näher untersucht und ihre Wirkung auf Triolein studiert. Zur Herstellung des Fermentes wurden frische, völlig reife Ricinussamen von den Schalen befreit, zerquetscht und mit wasserfreiem Äther so lange extrahiert, bis die Lipase ausgezogen war. Das Ferment, aus Ricinussamen gewonnen, zeichnet sich durch besondere Beständigkeit, Widerstandsfähigkeit gegen Hydrolyse und Bakterieneinwirkung aus; es läßt sich in großer Menge aus den Samen gewinnen und lange ungeschwächt aufbewahren. Man kann die Lipase auch aus den Preßrückständen der Ricinusölgewinnung erhalten, vorausgesetzt jedoch, daß letztere nicht bei zu hoher Temperatur geschehen ist, weil dann die Lipase zum größten Teil zerstört sein würde. Das Ferment an sich ist völlig unlöslich in Äther, jedoch darin völlig löslich, sobald der Äther fette Stoffe gelöst enthält. Wird ein Lipasepräparat mit Wasser und Äther vermischt, so geht die Lipase zum größten Teil in das Wasser, nicht aber in den Äther über. Die Lipase wirkt am besten bei saurer Reaktion; man kann ohne Schaden eine 2,5 %-ige Lösung von Triacetin anwenden, ohne fürchten zu müssen, daß die entstehende Essigsäure die Reaktion schwächt. Andererseits kann man die Essigsäure mit Alkali soweit neutralisieren, daß nur noch eine ganz schwache saure Reaktion verbleibt, ohne daß die Wirkung des Fermentes beeinträchtigt wird. Das Ricinussamenpulver enthält mehrere Fermente: Lipase, Amylase, Invertase, Maltase und ein Endotrypsin, außerdem verschiedene Eiweißkörper (Globuline und Albumin), Nucleoalbumin und ein Glykoprotein. Es ist nicht zweckmäßig, die Lipase von diesen Stoffen völlig zu reinigen, da sie dann einen Teil ihrer Wirksamkeit einbüßt. Verf. hat Lipase in geringer Konzentration auf reines Triolein einwirken lassen. Bei einer 2 %-igen Suspension von Triolein und einer Einwirkung von 1 % Fermentpulver bei 18° C wurden nach den angegebenen Tagen folgende Mengen $^1/_{10}$ N.-Säure festgestellt:

Tage	1	2	3	4	5	7	9	11	14	18
ccm $^1/_{10}$ N.-Säure .	3	5	7,5	9	11	16	21,6	27,2	33,1	38,1

Max Müller.

C. E. Carlson: Zur Kenntnis des Mechanismus der Guajakreaktion nebst Bemerkungen zu den sich daraus ergebenden Schlußfolgerungen. (Zeitschr. physiol. Chem. 1908, **55**, 260—294.) — Aus den Versuchen des Verf.'s scheint hervorzugehen, daß die Guajaktinktur als ein Reagens für die Wasserbildung bei der Sättigung von Säuren und Basen betrachtet werden kann; wahrscheinlich muß Wasser gebildet werden, wenn eine Blaufärbung der Tinktur stattfinden soll. *Max Müller.*

E. Schulze: Über die zur Darstellung von Lecithin und anderen Phosphatiden aus Pflanzensamen verwendbaren Methoden. (Zeitschr. physiol. Chem. 1908, **55**, 338—351.) — Unter dem Namen „Phosphatide" bezeichnet man zurzeit alle in Äther und Alkohol löslichen Phosphorverbindungen, die in den Organismen vorkommen. Verf. macht nun zunächst darauf aufmerksam, daß auch aus dem Verdampfungsrückstande des ätherischen Extraktes der Leguminosen- und Cerealiensamen, dem sogenannten „Rohfett", Lecithin dargestellt werden kann. Man behandelt zu diesem Zwecke das Rohfett in der Wärme mit der 2- bis 3-fachen Gewichtsmenge Alkohol, verdunstet die so erhaltene Lösung, nachdem man sie vom ungelöst gebliebenen Teile des Rohfettes getrennt hat, und behandelt den Verdampfungsrückstand wieder mit warmem Alkohol. Diese an Lecithin reiche weingeistige Lösung wird eingedunstet und der Verdampfungsrückstand mit Aceton behandelt, dabei geht Fett in Lösung, während Lecithin zurückbleibt. Man löst dieses Rohprodukt in Äther und fällt aus dieser Lösung das Lecithin durch Methylacetat. Hat man es mit fettarmem Samen zu tun, so ist es vorteilhafter, statt der Ätherextrakte die aus den fein zerriebenen Samen mit Alkohol gewonnenen Auszüge zu verwenden, da in diese Auszüge die in den Samen sich vorfindenden Phosphatide weit vollständiger übergehen als in die Ätherextrakte. Verf. hat in dieser Weise mit den entschälten Samen von Phaseolus multiflorus einen Versuch gemacht. Ungefähr 1 kg dieses Materials wurde sehr fein zerrieben und 2-mal bei einer Temperatur von ungefähr 50° mit Alkohol ausgezogen (ungefähr 2 Stunden). Die durch Filtration vom Ungelösten getrennten weingeistigen Auszüge wurden bei ungefähr 50° eingedampft und der Rückstand durch abwechselnde Behandlung mit Äther und mit Wasser in Lösung gebracht. Nach der Reinigung mittels Wassers und der Trennung von der wässerigen Schicht wurde die ätherische Lösung durch Eintragen von wasserfreiem Natriumsulfat entwässert und destilliert. Der Destillationsrückstand wurde zur Entfernung der Triglyceride mit Aceton behandelt. Der dabei ungelöst gebliebene Teil wurde in Äther gelöst und diese Lösung, nachdem sie filtriert und auf ein geringeres Volumen eingedunstet worden war, mit Methylacetat versetzt. Das Phosphatid schied sich dabei als eine schwach gelbliche, weiche Masse aus; es enthielt im Mittel 3,41 % Phosphor. Beim Zersetzen dieses Phosphatids durch Kochen mit Barytwasser entstanden dieselben Produkte wie sie das Lecithin bei gleicher Behandlung liefert. Nach demselben Verfahren wurden die entschälten Samen der blauen Lupine (Lupinus angustifolius) behandelt; das gewonnene Phosphatid enthielt im Durchschnitt 3,26 % Phosphor. Dieser geringe Phosphorgehalt war — wie Verf. feststellen konnte — auf beträchtliche Kohlenhydratmengen des Phosphatides zurückzuführen. Es wurden ferner nach obigem Verfahren die Samen der Roßkastanie (Aesculus hippocastanum) und die der Edelkastanie (Castanea vesca) behandelt, das Phosphatid der ersteren enthielt 2,46, das der letzteren 2,63 % Phosphor. Im Hinblick auf den verhältnismäßig niedrigen Phosphorgehalt darf man annehmen, daß die bezüglichen Präparate Kohlenhydrate enthalten. Von allen Phosphatidpräparaten zeigten diejenigen aus dem Samen von Lupinus luteus und Vicia sativa den höchsten Phosphorgehalt, nämlich 3,6 bis 3,7 %. Ungefähr ebenso hoch war auch der Phosphorgehalt eines aus dem Samen von Pinus Cembra dargestellten Präparates (mit 3,6 % Phosphor). Diese

Zahlen bleiben nur wenig hinter den Werten zurück, die sich für das Distearyllecithin und das Dioleyllecithin berechnen (3,84 und 3,86 % Phosphor). Alle anderen untersuchten Phosphatidpräparate, z. B. bei den aus Phaseolus multiflorus und Lupinus angustifolius dargestellten Präparaten besaßen einen niedrigeren Phosphorgehalt, jedoch war der Unterschied nur gering. Diese Befunde lassen sich mit der Annahme vereinen, daß die aus Leguminosensamen dargestellten Phosphatidpräparate aus Lecithin bestanden, das mit geringeren oder größeren Kohlenhydratmengen chemisch verbunden war oder auch vielleicht dieses Kohlenhydrat adsorbiert hatte. In Übereinstimmung mit dieser Annahme steht die Tatsache, daß jene Phosphatide bei der Spaltung durch Barytwasser sich wie Lecithin verhielten und daß unter den hierbei erhaltenen Produkten bis jetzt keine andere Base als Cholin nachgewiesen werden konnte; auch wurde in einigen Fällen festgestellt, daß der Phosphorgehalt zum Stickstoffgehalt in dem gleichen Verhältnis stand wie im Lecithin. Dagegen fand Verf. bei den aus Roggen- und Gerstenkörnern dargestellten Phosphatiden nur 2 % Phosphor; auch ist durch die von E. Winterstein und O. Hiestand (Z. 1907, **13**, 273) früher ausgeführten Untersuchungen bereits bewiesen worden, daß die Phosphatide aus Getreidesamen eine weit kompliziertere Zusammensetzung besitzen, als diejenigen aus Leguminosensamen. Bemerkenswert ist aber, daß ein aus dem Embryo des Weizenkornes dargestelltes Phosphatidpräparat weit phosphorreicher war; sein Phosphorgehalt betrug 3,5 %. Bei zweistündigem Erhitzen mit 6 %-iger Schwefelsäure lieferte es nur 2,3 % reduzierenden Zucker (berechnet als d-Glykose). In seiner Zusammensetzung stimmte dieses Produkt also mit den aus den Samen von Lupinus luteus und Vicia sativa dargestellten Phosphatidpräparaten überein; auch gab es beim Erhitzen mit Barytwasser die gleichen Spaltungsprodukte wie diese. *Max Müller.*

Leonhard Wacker: Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung der Molekulargröße von Kohlenhydraten. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1908, **41**, 266—275.) — Das Verfahren beruht auf der Eigenschaft der p-Phenylhydrazinsulfosäure, mit Aldehyden und Alkoholen der Fettreihe in wässeriger Lösung oder Suspension bei Luftzutritt und Gegenwart eines Überschusses von Ätzalkalilauge intensiv rote, leicht lösliche Farbstoffe zu bilden. Die Färbungen können bezüglich ihrer Stärke verglichen werden. Hierbei hat sich ergeben, daß die Intensität der Farbe molekularer Mengen konstant ist, die Farbstärke nimmt ab mit steigendem Molekulargewicht. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist umgekehrt proportional der Größe des Molekulargewichts und proportional der Konzentration, d. h. die hochmolekularen Verbindungen reagieren langsamer und die konzentrierteren Lösungen derselben Substanz färben sich rascher. — Die Empfindlichkeit der Reaktion ist verschieden. Bei niedrig molekularen Aldehyden (Form- und Acetaldehyd) erfolgt die Rotfärbung sofort und tritt noch bei 1 : 20000—30000 einer Normallösung ein. Mehrwertige Alkohole und Kohlenhydrate sind noch in Verdünnungen von 1 : 2000 einer Normallösung deutlich nachweisbar, die Rotfärbung tritt nicht sofort ein. Die primären, einwertigen Alkohole zeigen die Empfindlichkeitsgrenze bei der Konzentration 1 : 200 einer Normallösung. In stärkerer Konzentration erzielt man noch Rotfärbung mit Aceton, Milchsäure, Citronensäure, Eiweißkörpern, Harn. Die erwähnten Gesetzmäßigkeiten sind bei den mehrwertigen Alkoholen, den Kohlenhydraten und den primären einwertigen Alkoholen bis jetzt sicher nachgewiesen worden. Für die Molekulargewichtsbestimmung werden 0,25 g Phenylhydrazinsulfosäure in einer Reihe von Gläsern mit weiter Öffnung mit 100 ccm Lösung oder Suspension des zu untersuchenden Körpers und 15 ccm Natronlauge (33 %) gemischt stehen gelassen; nach 10—12 (im Winter 4—5 oder 20) Stunden vergleicht man die entstandenen Färbungen in einem Colorimeter und benutzt bei hochmolekularen Kohlenhydraten Maltose oder Laktose als Vergleichsunterlage. Zur Kontrolle invertiert man

die Kohlenhydrate und bestimmt, wievielmal die Farbstärke zugenommen hat; mit dieser Zahl ist das gefundene Molekulargewicht zu multiplizieren („Inversionsquotient“). Eine Reihe von Beispielen der Ermittelung des Molekulargewichts einiger Polysaccharide ist angegeben, aus denen hervorgeht, daß dem untersuchten Erythrodextrin die Formel $C_{24}H_{40}O_{20}$ und dem Amylodextrin die Formel $C_{36}H_{60}O_{30}$ zukommt. Die Untersuchungen werden fortgesetzt. *G. Sonntag.*

F. Weehuizen: Über Farbenreaktionen von Kohlenhydraten mit Indol und Skatol. (Pharm. Weekbl. 1906, **43**, 1209—1210.) — Die Farbenreaktion der Eiweißkörper mit aromatischen Aldehyden bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure ist nach Erwin Rohde zurückzuführen auf die Abspaltung einer Indolgruppe (Tryptophan), welche mit aromatischen Aldehyden gefärbte Verbindungen bildet. Verf. fand, daß Kohlenhydrate imstande sind, mit Indol und Skatol bei Erwärmung mit starker Salzsäure Farbenreaktionen zu geben. Man erhitzt das Kohlenhydrat in Substanz mit der konzentrierten Säure und einigen Tropfen einer alkoholischen Skatol-(Indol-)Lösung (1 : 100). Wässerige Lösungen eines Kohlenhydrates erwärmt man mit dem doppelten Volumen Salzsäure. Glykose, Milchzucker. Saccharose, Stärke und Cellulose (Filtrierpapier) geben bei Verwendung von Skatol eine violette, beständige Farbe, welche bei Milchzucker und Saccharose in einer Verdünnung 1 : 300000 noch deutlich auftritt. Durch die Bildung von Furol wird diese Reaktion nicht veranlaßt, weil Furol mit Salzsäure und Skatol eine braune Farbe hervorruft. Dieselbe Farbe entsteht ebenfalls, wenn man die Reaktion mit Holzgummi und Stroh ausführt. Mit Indol geben alle erwähnten Kohlenhydrate eine braunrote Farbe. *J. J. van Eck.*

J. Meisenheimer: Über das Verhalten der Glykose, Fruktose und Galaktose gegen verdünnte Natronlauge. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1908, **41**, 1009—1019.) — Gewogene Mengen der Hexosen wurden in der 20—50-fachen Menge Normal-Natronlauge einige Wochen bis Monate aufbewahrt. Die allgemeinen Ergebnisse der Untersuchungen waren folgende: Glykose und Fruktose verhalten sich ähnlich, beide liefern mit verdünnter Natronlauge bei Zimmertemperatur nach monatelangem Stehen über die Hälfte ihres Gewichtes inaktive Milchsäure. Der Rest des Zuckers verwandelt sich der Hauptsache nach in ein Gemisch mehrwertiger Oxysäuren, die übrigen Produkte treten quantitativ sehr zurück. Nachgewiesen wurde noch Ameisensäure (0,5—2 %); ferner entstehen kleine Mengen amorpher brauner Flocken. Etwa 1 % des Zuckers scheint unter Bildung äquivalenter Mengen von Kohlendioxyd und Alkohol zu zerfallen. Es bilden sich sicherlich nicht Glykolsäure, Oxalsäure, Glykol und Glycerin. Galaktose lieferte nicht ganz 20 % Milchsäure, 70 % gehen in das Polyoxysäurengemisch über. Ameisensäure entsteht in geringerer Menge, Glykol oder Glycerin nicht. *G. Sonntag.*

E. Fouard: Über die kolloidalen Eigenschaften der Stärke. (Compt. rend. 1907, **144**, 501—503.) — Verf. hat nach den Angaben von Fernbach und Wolff über lösliche Stärke (**Z.** 1906, **12**, 428) eine Stärke fünfmal hintereinander mit Salzsäure behandelt und jedesmal mit Wasser erschöpft, dann in allen Proben Gesamtasche und Phosphorsäure bestimmt. Nachstehende Werte wurden erhalten (die Proben sind nach der Folge der Reinigung numeriert).

	Ursprüngliche Stärke	1	2	3	4.	5
Gesamtasche	0,3310 %	0,1950 %	0,1715 %	0,1450 %	0,1260 %	0,1240 %
Phosphorsäure (H_3PO_4)	0,1915 „	0,1318 „	0,1177 „	0,1148 „	0,1121 „	0,1117 „

Es folgt hieraus, daß die Mineralstoffe sich wie integrierende Bestandteile der Stärke verhalten. Die besonders fest gebundene Phosphorsäure ist aber, wie die Acidität

aller Proben gegen Phenolphthalein und Methylorange ergibt, nicht in organischer Bindung vorhanden. Diese Stärke gibt nicht ganz klare Lösungen, die aber beim Filtrieren klar werden; das Filtrat besitzt einen etwas geringeren Säuregehalt. Unlösliche Stärke nimmt also leicht Säure auf und beim Übergang in den kolloidalen Zustand wird Säure gebunden; daher beschleunigt Säurezusatz das Koagulieren. Wärme oder Alkalien dagegen führen koagulierte Stärke wieder in Pseudolösung über. Die in wässeriger Lösung hydrolysierten Salze wirken je nach dem Überschuß an Wasserstoff- oder an Hydroxyl-Ionen als Säuren oder als Basen. Daher spielt die Phosephorsäure wegen der leichten Bildung von sauren und basischen Phosphaten eingroße Rolle beim Transport der Kohlenhydrate in der Pflanze. *G. Sonntag.*

W. H. Bloemendal: Beitrag zur Kenntnis des Stärkemehles. (Pharm. Weekbl. 1906, **43**, 1249—1265.) — Verf. untersuchte, ob vielleicht die Stärkemehle aus verschiedenen Pflanzen in der chemischen Zusammensetzung analoge Unterschiede aufweisen, wie sie bei den Celluloseearten aufgefunden worden sind. Der große Vorzug, welchen z. B. das Arrowroot vor der Kartoffelstärke als Nahrungsmittel genießt, das verschiedene Verhalten der Stärkearten bei der Jodreaktion und bei der Kleisterbildung dürften derartige Unterschiede erwarten lassen. Das Ergebnis der Untersuchung aber ist, daß nennenswerte Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der Stärkearten nicht nachzuweisen sind. Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt, das spezifische Gewicht, der Wassergehalt und die Verbrennungswärme sind bei Kartoffel-, Reis-, Weizen- und Marantastärke entweder völlig gleich oder nur innerhalb der Versuchsfehler verschieden. Aus der Leichtigkeit, mit der sich die β-Amylose (Amylogranulose) z. B. schon beim Eintrocknen in α-Amylose (Amylocellulose) umsetzt, schließt Verf., daß der Unterschied zwischen diesen beiden Substanzen nur in einem verschiedenen Wassergehalt besteht. Daß α-Amylose in den Stärkekörnen vorgebildet ist, stellt Verf. in Abrede. *J. J. van Eck.*

E. Grandmougin: Über Ligninreaktionen. (Zeitschr. Farbenind. 1907. 5, 321—322.) — Aminreaktionen treten meist sofort in voller Intensität auf und sind daher empfindlicher wie Phenolreaktionen, die der Einwirkung des Lichtes bedürfen. Ausnahme: Phloroglucin. p-Nitranilin färbt im Gegensatz zu der gelb tönenden o- und m-Verbindung tief orange. Diazotieren und Methylieren der Amidogruppe hindern bezw. schwächen das Anfärben. Chinolin färbt nicht. Abnahme der Basizität hat dieselbe Erscheinung. Dibromparanitranilin färbt z. B. nur noch gering. Empfindlich reagiert p-Amidodiphenylamin mit intensiv bräunlicher Bordeaux-Färbung. Dieselbe ist säureecht, während Dimethyl-p-phenylendiamin nur in neutraler Lösung rot färbt. *G. Heuser.*

E. Grandmougin: Zur Kenntnis der Cellulose und ihrer Derivate (Chem.-Ztg. 1908, **32**, 241—242.) — Verf. bemerkt zu einigen Artikeln von C. Schwalbe (**Z.** 1908, **16**, 248; Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1907, **40**, 1347, 4523), daß ähnliche Beobachtungen bereits von ihm und anderen Forschern gemacht sind. Bekannt ist, daß die als Hydrolyse und Hydratisierung der Cellulose bezeichneten Vorgänge zu ganz verschiedenen Produkten führen. Verf. hat schon früher gezeigt, daß die durch relativ. conc. Säuren erhaltenen Produkte (Pergament) mit der durch Hydratisierung mit Natronlauge erhaltenen Hydratcellulose große Ähnlichkeit haben. Mercer hat schon gezeigt, daß das bei 100^0 ausgetriebene Wasser die Eigenschaften der Hydratcellulose nicht wesentlich beeinflußt. Bekannt ist ferner, daß die aus Viskose und Nitrocellulose regenerierte Cellulose ein Cellulosehydrat ist, ferner daß Kattun und nicht Verbandwatte reinste Cellulose ist. Auch die reduzierenden Eigenschaften der Hydrocellulose sind nicht neu. Die Angabe Bronnert's (D.R.P. 109996), daß Hydrocellulose in Kupferoxydammoniak unlöslich sei,

ist fraglich, ebenso daß durch Behandeln mit Alkali aus Hydralcellulose (Bumke und Wolffenstein) Cellulose erhalten wird. *G. Heuser.*

C. G. **Schwalbe**: Zur Kenntnis der Cellulose und ihrer Derivate (Chem.-Ztg. 1908, **32**, 287—288.) — Die Abhandlung wendet sich gegen die Ausführungen von Grandmougin (vergl. vorstehendes Referat). Seine Arbeiten waren dem Verf. bekannt, lagen aber auf rein färberischem Gebiet. Die angezogene Arbeit von Berl und Klaye konnte ihm bei seiner Veröffentlichung, wie aus den Daten ersichtlich ist, nicht bekannt sein. Verf. hat erst durch die Bestimmung des Reduktionsvermögens der Hydrocellulose und der Hydratzahlen von Cellulose, Hydro- und Oxycellulose Klarheit über die Vorgänge bei der Hydrolyse und Hydratisierung der Cellulose geschaffen. Es folgen weitere Widerlegungen der von Grandmougin angeführten Punkte; Verf. bittet diesen um einen Literaturnachweis darüber, daß Kattun als reinste Cellulose bekannt gewesen sei. *G. Heuser.*

G. **Kimpflin**: Über die Gegenwart von Formaldehyd in den grünen Pflanzen. (Compt. rend. 1907, **144**, 148—150.) — Zum Nachweis von Formaldehyd in grünen Pflanzenteilen benutzte Verf. als Reagens das Methylparaamidometakresol, das mit Formaldehyd eine für diesen Aldehyd charakteristische rote Färbung gibt. Andere Aldehyde liefern verschiedene Färbungen, Acetaldehyd grüne, Methylbutanal (2, 3) rötlich-gelbe, Butanal (2) hellgelbe, Salicylaldehyd gelbe, Zimtaldehyd orange, Furfurol rötlichbraune Färbung. Benzaldehyd, Glykose, Laktose, Fruktose färben sich nicht, wässerige Lösungen nehmen mit der Zeit oder beim Erwärmen braune Färbung an, wie Lösungen des Methylparaamidokresols selbst. Verf. benutzte folgendes Verfahren: Eine konzentrierte, mit einem Überschuß des Reagens versehene Lösung von Natriumbisulfit wird in eine lange senkrechte Röhre mit zur Kapillare ausgezogenem Ende gefüllt, die Spitze der Kapillare in das Blatt einer Agave mexicana eingeführt. Die Pflanze bleibt einige Zeit im Licht stehen, dann schneidet man den Teil des Blattes, in den die Flüssigkeit eingedrungen ist, heraus, legt ihn in absoluten Alkohol und prüft einen Schnitt in Wasser unter dem Mikroskop. Man findet alsdann in einer großen Anzahl der grünen Parenchymzellen einen Niederschlag von der Farbe des durch Einwirkung des Reagens auf Formaldehyd entstehenden Körpers. Die Erklärung hierfür ist folgende: Das Bisulfit bindet den bei der Assimilation entstehenden Formaldehyd und der Alkohol schützt durch Wasserentziehung diese Verbindung, die sich mit Wasser sofort zersetzt, Formaldehyd abgibt und die Reaktion hervorruft. *G. Sonntag.*

L. **Hugounenq** und A. **Morel**: Beiträge zum Studium der Konstitution der Eiweißkörper; Untersuchungen über die wahre Natur der Glucoproteine und Leucine von Schützenberger. (Bull. Soc. Chim. Paris 1907, [4], **1**, 154—165; Chem. Zentrbl. 1907, I, 1055.)

J. de **Rey-Pailhade**: Chemische Unterscheidungsmerkmale zwischen Serumalbumin und Myoalbumin durch Philothionwasserstoff. (Bull. Soc. Chim. Paris 1906, [3] **35**, 1030—1031; Chem. Zentrbl. 1907, I, 178.)

W. H. **Howell**: Die Eiweißstoffe des Blutes mit besonderer Berücksichtigung eines nicht koagulierbaren Eiweißkörpers. (Amer. Journ. Physiol. 1906, **17**, 280—296; Chem. Zentralbl. 1907, I, 486.)

A. S. **Loevenhart**: Über das sogenannte Koferment der Lipase. (Journ. of Biol. Chem. 1907, **2**, 391—395; Chem. Zentrbl. 1907, I, 1209.)

W. **Ewald**: Die Physiologie der oxydativen Blutfermente. (Pflüger's Archiv 1906, **116**, 334—336; Chem. Zentrbl. 1907, I, 649.)

B. **Schöndorff** und C. **Victorow**: Über den Einfluß des Alkohols auf hydrolysierende Enzyme. (Pflüger's Archiv 1907, **116**, 495—516; Chem. Zentrbl. 1907, I, 1059.)

W. R. **Dunstan** und Th. A. **Henry**: Über die Bildung der Cyanwasserstoffsäure in den Pflanzen. (Ann. Chim. Phys. 1907, **10**, 118—125; Chem. Zentrbl. 1907, I, 1056.)

M. Greshoff: Die Verbreitung des Cyanwasserstoffs im Pflanzenreich. (Pharm. Weekblad, 1906, 48, 1030—1042; Chem. Zentrbl. 1907, I, 125.)

B. Tollens und F. Rorive: Über Farben- und Spektralreaktionen der Zuckerarten mit Naphthoresorcin und Salzsäure. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1907, 41, 1783—1788.)

B. Tollens: Über einen einfachen Nachweis der Glucuronsäure mittels Naphthoresorcin, Salzsäure und Äther. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1908, 41, 1788 bis 1790.)

F. Bottazzi und G. d'Errico: Physikalisch-chemische Untersuchungen über das Glykogen. (Pflüger's Archiv 1906, 115, 359—385; Chem. Zentrbl. 1907, I, 101 bis 102.)

O. Carletti: Über ein Kriterium der Reinheit von Mannit. (Boll. Chim. Farm. 1906, 46, 5—6; Chem. Zentrbl. 1907, I, 704.)

W. Vieweg: Neue Zellstoffkonstanten. (Chem.-Ztg. 1908, 32, 329—330.)

H. Ditz: Über die Einwirkung von Ammoniumpersulfatlösungen auf Cellulose. (Chem.-Ztg. 1907, 31, 833—834, 844—845 und 857—858.)

Fleisch, Fleischwaren und diätetische Nährmittel.

A. D. Emmett und **H. S. Grindley**: Chemie des Fleisches. 6. Weitere Studien über die Anwendung von Folin's Kreatin- und Kreatininbestimmungsverfahren auf Fleisch und Fleischextrakte. (Journ. of Biol. Chem. 1907, 3, 491—516.) — O. Hehner (Pharm. Journ. 1907, 683) hält das Folin'sche Verfahren zur Bestimmung von Kreatin und Kreatinin im Urin (Zeitschr. physiol. Chem. 1904, 41, 223) bei den Fleischextrakten des Handels nicht für anwendbar, weil die dort vorgeschriebene Menge von 15 ccm 1,2 %-iger Pikrinsäure nicht genüge. Die Verff. haben das Folin'sche Verfahren an Fleisch und Fleisch extrakten geprüft; sie gelangen dabei zu dem Ergebnisse, daß die von Hehne- vorgeschlagene Erhöhung der Pikrinsäuremenge ohne Einfluß ist, wenn ursprünglich vorhandenes Kreatinin vorliegt, daß sie aber im allgemeinen erhebliche Differenzen verursacht, wenn daneben umgewandeltes Kreatin vorhanden ist. Für die Bestimmung des ersteren sind 15 ccm, für die Bestimmung des dehydrierten Kreatinins 30 ccm der Pikrinsäurelösung anzuwenden. Bei der Bestimmung des ursprünglich vorhandenen Kreatinins macht es keinen Unterschied, ob eine geringere oder größere Menge 10 %-iger Alkalilauge angewendet wird, bei dem umgewandelten Kreatin dagegen erhält man, im Gegensatz zu Hehner, mit 10 ccm Lauge bessere Resultate als mit 5 ccm, wie jener vorgeschlagen hat. Während Hehner den Gesamtgehalt an Kreatinin und Kreatin in Fleischextrakten zu 10—12 % fand, stellten die Verff. auf Grund ihrer Untersuchungen fest, daß dieser Gehalt in Fleisch 0,45 %, in Fleischextrakten 1,4—6,5 % beträgt. Das Folin'sche Verfahren ist bei richtiger Abänderung für Fleisch und Fleischextrakt ebenso anwendbar wie für Urin; es gibt zuverlässige und gut übereinstimmende Resultate. Die Verff. empfehlen folgende Ausführung des Verfahrens: Zur Bestimmung des ursprünglich vorhandenen Kreatinins gibt man aliquote Mengen der zu untersuchenden Lösung in 500 ccm-Meßkolben, fügt 15 ccm einer 1,2 %-igen Pikrinsäurelösung und nach dem Durchmischen noch 10 ccm einer 10 %-igen Natronlauge hinzu, worauf man tüchtig schüttelt und dann 5 Minuten lang stehen läßt. Jetzt füllt man bis zur Marke auf und vergleicht im Colorimeter die Farbe der Lösung mit derjenigen einer halbnormalen Bichromatlösung, die auf 8 mm eingestellt wird. 10 mg reines Kreatinin, welche nach Zusatz von Pikrinsäure und Alkali auf 500 ccm verdünnt werden, geben eine Ablesung von 8,1 mm beim Vergleich mit 8 mm einer 1/2 N.-Kaliumbichromatlösung (24,54 g im Liter). Für die Bestimmung von gebundenem Kreatinin gibt man aliquote Teile der Probelösung in Bechergläser, wenn die Mengen mehr als 10 ccm, und in 100 ccm-Meßkölbchen, wenn sie weniger als 10 ccm betragen. Im

ersteren Falle dampft man die Lösung auf dem Wasserbade auf 10 ccm ein. In beiden Fällen wird das Volumen auf 10 ccm gebracht und, wenn nötig, 10 ccm 1/2 N.-Salzsäure zugesetzt. Man mischt die Flüssigkeit durch Umschwenken der Gefässe und bringt diese in einen Autoklaven, wo man sie 30 Minuten lang bei 117—119° läßt. Dann wird abgekühlt und zur Marke aufgefüllt; bei Anwendung von Bechergläsern wird zu diesem Zwecke der Inhalt in ein 100 ccm-Kölbchen übergeführt. Von der umgewandelten Kreatininlösung gibt man jetzt aliquote Teile in 500 ccm-Meßkolben, gibt 30 ccm 1,2 %-ige Pikrinsäure und 10 ccm 10 %-ige Natronlauge hinzu und verfährt wie oben. Zur Umrechnung von Kreatinin in Kreatin multipliziert man mit 1,16. *C. A. Neufeld.*

W. Rusche: Kann Pferdefleisch durch die quantitative Glykogenanalyse mit Sicherheit nachgewiesen werden? (Pflüger's Archiv 1907, **116**, 347—367.) — Verf. hat nach dem Verfahren von Pflüger das Fleisch verschiedener Schlachttiere (Ochse, Bulle, Kuh, Kalb und Schwein) entweder sofort nach der Schlachtung oder nach einigen Tagen auf Glykogen untersucht und dabei in 18 Fällen (von 21) mehr als 1 % Traubenzucker gefunden; in diesen Fällen hätte somit nach Niebel auf Anwesenheit von Pferdefleisch geschlossen werden müssen. Im Reichsfleischbeschaugesetz ist die quantitative Glykogenanlyse bei dem Verdacht auf Pferdefleisch vorgeschrieben. Wie nun Martin (Inaug.-Dissert. Gießen 1906 u. **Z.** 1906, **11**, 249) nachgewiesen hat, verschwindet selbst in Pferdefleisch in weniger als 8 Tagen durch Pökeln oder Räuchern das Glykogen. Mithin kommt man mit Hilfe der Glykogenanalyse zu keinem Ergebnisse, selbst wenn es sich um reines Pferdefleisch handelt. Bei dem Kochen, das der Ware die Eigenschaft des frischen Fleisches nimmt, geht ein Teil des Glykogens in das Kochwasser über und ist damit für die Analyse verloren. Verf. kommt deshalb zu folgenden Schlüssen: 1. der Leitsatz Niebel's „daß ohne Rücksicht auf das Alter des Fleisches die kleinsten im Pferdefleisch gefundenen Werte die höchsten bei den anderen Fleischarten erhaltenen Werte übertreffen", kann nicht aufrecht erhalten werden; 2. die quantitative Glykogenanalyse, unter Berücksichtigung der nach Niebel vorgeschriebenen Umrechnung des Glykogens auf Zucker und entfettete Trockensubstanz, ist für den Nachweis von Pferdefleisch nicht beweisend; 3. mit der im Reichsfleischbeschaugesetze vorgeschriebenen quantitativen Glykogenanalyse für den Nachweis von Pferdefleisch kann weder das Vorhandensein noch das Nichtvorhandensein von Pferdefleisch festgestellt werden. [Inzwischen ist durch die Bekanntmachung des Reichskanzlers, betr. Änderung der Ausführungsbestimmungen d nebst Anlagen a, b, c und d zum Schlachtvieh- und Fleischbeschaugesetze vom 22. Februar 1908 (**Z.** 1908, **15**, 547) die Forderung der Glykogenbestimmung zum Nachweis von Pferdefleisch bei dem in das Zollinland eingehenden Fleisch aufgehoben worden. — Ref.) *Max Müller.*

Telle: Nachweis von Pferdefleisch in Mett-, Brat-, Cervelatwurst u.s.w. (Annal. chim. analyt. 1908, **13**, 143—144.) — Verf. benutzt das Verfahren von Bräutigam und Edelmann zum Nachweis von Glykogen, welches auf der Rotbraunfärbung des Glykogens durch Jod beruht. Man bedarf dafür einer möglichst konzentrierten Fleischlösung. Da aber die Albumine, welche beim Kochen mit in Lösung bleiben, eine ähnliche Färbung geben, so müssen letztere vorher durch Phosphorwolframsäure entfernt werden. Verf. verfährt zum Nachweis des Glykogens folgendermaßen: 25 g von Haut und Pfeffer befreite, fein gehackte Fleischmassen werden in einem mit Steigrohr von 50 bis 60 cm Länge versehenen Kolben von 500 ccm Inhalt mit 200 ccm Wasser unter Zusatz von 0,5 g Citronensäure eine Stunde gekocht, oder im Autoklaven auf 120° 40 Minuten erhitzt. Dann wird heiß filtriert, mit 20 bis 30 ccm Phosphorwolframsäure (nach Denigès) versetzt und wieder filtriert. Dann wird Soda bis zur alkalischen Reaktion, hernach Essigsäure

bis zur schwach sauren Reaktion hinzugefügt und auf 10 ccm eingedampft. Man läßt erkalten, und fügt allmählich 1/10 N.-Jodlösung hinzu, bis das Jod nicht mehr verschwindet. Pferdefleisch gibt dann eine Rotbraunfärbung, Ochsenfleisch eine leichte Braunfärbung und Schweinefleisch gibt eine fast farblose Lösung. 1 % Stärke in der Wurst verhindert natürlich obige Reaktion. *A. Behre.*

Telle: Schnelle Bestimmung der Stärke in Mett-, Brat-, Cervelatwurst und anderen Würsten. (Annal. chim. analyt. 1908, **13**, 144—146.) — Verf. bestimmt die Stärke in Wurstwaren nach Überführung in Zucker polarimetrisch nach der Methode von Baudry. 5,57 g von der Haut befreite und fein gehackte Wurstmasse wird im 250 ccm-Kolben mit 100 ccm Wasser und 0,5 g Citronensäure 1 Stunde am Rückflußkühler oder mit Steigrohr gekocht oder besser im Autoklaven bei 120° 40 Minuten erhitzt, und nach dem Erkalten in einen 200 ccm fassenden Kolben filtriert. Um das störende Albumin zu entfernen, werden 15 g Phosphorwolframsäurereagens (nach Denigès) hinzugefügt und auf 200 ccm aufgefüllt. Man filtriert und polarisiert das Filtrat in einer 40 cm-Röhre, wobei man direkt den Prozentgehalt der Wurst an Stärke findet. Wenn man die letzte Filtration sofort nach Zugabe der Phosphorwolframsäure vornimmt, so muß man eine Korrektur von + 0,4° anbringen. Filtriert man nach 12 Stunden, so fällt diese Korrektur für etwa vorhandene Albumine fort. Um die Eiweißstoffe vollständig zu fällen, wird am besten mit Salzsäure schwach angesäuert. *A. Behre.*

J. T. Willard: Über das Vorkommen von Kupfer in Austern (Journ. Amer. Chem. Soc. 1908, **30**, 902—904.) — Zwei Proben von frischen Austern durch deren Genuß Erkrankungen erfolgt sein sollten, wurden untersucht. Die Auster zeigten deutlich grünlichblaue Farbe, die qualitative Probe ließ Kupfer erkennen. Die Menge des letzteren betrug 0,0437 % entsprechend 0,302 % der Trockensubstanz bei der einen und 0,0324 % bezw. 0,211 % bei der anderen Probe. Der Verf. untersuchte daraufhin Austern von 34 verschiedenen Ursprungsorten. Sämtliche enthielten Kupfer, und zwar schwankte der Gehalt an diesem zwischen 0,0032 % (= 0,021 % der Trockensubstanz) und 0,0164 % (= 0,170 % der Trockensubstanz). Der Verf. schließt aus diesem Befunde, daß Kupfer ein normaler Bestandteil der Austern ist. Die bei den erstuntersuchten beiden Proben festgestellten Kupfermengen scheinen abnorm groß und die Folge von bestimmten unbekannten Verhältnissen gewesen zu sein. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß solche Austern mit größerem Kupfergehalt bei empfindlichen Personen Erkrankungen veranlassen. Was das Untersuchungsverfahren anbelangt, so wurden in den meisten Fällen die Austern mit einer geringen Menge Schwefelsäure, wie für die Kjeldahl'sche Stickstoffbestimmung, behandelt; in der verdünnten klaren Lösung wurde das Kupfer elektrolytisch bestimmt. Durch blinde Versuche wurde festgestellt, daß die Reagentien frei von Kupfer waren.

C. A. Neufeld.

Etikettieren von Sardinen. (U. S. Dep. Agric., Bur. of Chem.; Food Inspection Decision 64.) — Es war mehrfach angefragt worden, bis zu welcher Ausdehnung der Name „Sardine“ verwendet werden dürfte. Die Frage wurde dem Department of Commerce and Labor, Bureau of Fisheries, unterbreitet, welches auf Grund angestellter Erhebungen folgende Entscheidung erließ: Im Handel bezeichnet der Name Sardine jeden kleinen in Büchsen konservierten Fisch der Gattung Clupea; die Zubereitungsarten sind so verschieden, daß es unmöglich ist, bestimmte Normen aufzustellen. Nach Ansicht des Departements werden die Vorschriften des Lebensmittelgesetzes erfüllt, wenn bei allen Sardinen auf den Etiketten das Ursprungsland und die Art der zur Konservierung oder Würzung der Fische zugesetzten Zutaten angegeben werden. — Dieser Ansicht schließt sich das Department of Agriculture an.

Es muß also z. B. heißen „Französische Sardinen in Öl“, wobei die Art des Öls näher anzugeben ist. Außerdem wird noch vorgeschlagen, den Namen eines bestimmten Fisches, welcher als Sardine bezeichnet werden soll, ebenfalls auf der Etikette anzuführen, z. B. „Hering“. *C. A. Neufeld.*

Patente.

Franz Hennecke in Dissen i. H.: Verfahren zur Verarbeitung von beim Herstellen von Büchsenfleisch gewonnener oder salzhaltiger Fleischbrühe durch Eindampfen. D.R.P. 192740 vom 26. April 1906. (Patentbl. 1908, **29**, 390.) — Nach vorliegender Erfindung soll eine möglichst vollständige Trennung des in der bei der Herstellung von Büchsenfleisch gewonnenen Fleischbrühe enthaltenen Fleischextrakts von den Salzen erreicht werden, d. h. also als Endprodukt möglichst reines Salz neben Fleischextrakt von höchstens 5 bis 6 % Salzgehalt erhalten werden. Dies gelingt dadurch, daß man die beim Kochen des Fleisches entstehende Fleischbrühe bis zur vollständigen Trockenheit eindampft. Hierbei scheiden sich die Salze, insbesondere das Kochsalz, in krystallinischen Gebilden vollständig aus, und man erhält als Rückstand ein Gemenge von trockenem krystallinischen Salz und trockenem Fleischextrakt. Die so gewonnene Masse wird hierauf mit heißem Wasser, unter Umständen in geheizten Apparaten, derart gemischt, daß eine Lösung der Salze nicht mehr oder nur in geringem Grade eintreten kann, und das Ganze zu einem dünnen Brei angerührt. Die Trennung der Salze von dem Fleischextrakt nimmt man dann unmittelbar nach der Mischung des trockenen Rückstandes mit Wasser vor, um zu vermeiden, daß die Salze in der Mischungsflüssigkeit sich lösen. Zweckmäßig erfolgt diese Trennung durch Abschleudern der Mischung, wodurch das spezifisch schwerere Salz von dem spezifisch leichteren verdünnten Fleischextrakt sich fast vollkommen trennen läßt. Man erhält auf diese Weise einen nahezu vollkommen reinen, jedenfalls für die Praxis als rein zu betrachtenden Fleischextrakt, der nur noch kleine Mengen von Kochsalz und anderen Salzen in Lösung enthält, während die Hauptmenge des Salzes, das mechanisch vom Extrakt getrennt wurde, in der Schleuder zurückbleibt und auf diese Weise zurückgewonnen wird.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.: Verfahren zum Bleichen von Leim. D.R.P. 187261 vom 24. August 1906. (Patentbl. 1907, **28**, 2304). — Das Verfahren besteht darin, daß man den Leim mit dem basischen Zinksalz der Formaldehydsulfoxylsäure mit oder ohne Zusatz von organischen oder anorganischen Säuren erhitzt. Dieses Salz soll sich im Gegensatz zum Rongalit ausgezeichnet für den genannten Zweck eignen. Während z. B. beim Bleichen von Leim mit Rongalit bei Anwesenheit von Metallsalzen infolge teilweiser Zersetzung des Bleichmittels leicht Schwefelmetall gebildet und der Leim unter Graufärbung entwertet wird, tritt bei der Verwendung des basischen Zinksalzes eine derartige Zersetzung nicht ein; die Leimmasse wird durch diese Behandlung wesentlich aufgehellt und es findet kein nachträglicher Rückgang des Effektes statt.

Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk in Berlin: Verfahren zur Herstellung verdaulicher Albumosen und Peptone. D.R.P. 192840 vom 22. Juli 1905. (Patentbl. 1908, **29**, 390.) — Das Verfahren besteht darin, daß Hörner, Hufe, Nägel, Federn, Haare und ähnliche keratinhaltige bezw. daraus hergestellte keratinhaltige Produkte der Einwirkung 50—60 %-iger Schwefelsäure bei etwa 60° C ungefähr eine halbe Stunde lang ausgesetzt werden. Bei der Ausführung des Verfahrens verfährt man so, daß man das Keratin bezw. den betreffenden keratinhaltigen Stoff der Einwirkung von 50—60 %-iger Schwefelsäure bei etwa 60° C ungefähr eine halbe Stunde lang aussetzt und alsdann die entstandenen Produkte in an sich bekannter Weise isoliert. An Stelle der Schwefelsäure kann indessen auch eine andere Säure unter entsprechenden Bedingungen angewendet werden oder aber bei Anwendung von Schwefelsäure anderer Konzentrationen oder Anwendung anderer Temperaturen die Dauer der Einwirkung entsprechend abgeändert werden. Die auf solche Weise aus dem Keratin hergestellten Albumosen und Peptone werden ohne weiteres in ziemlicher Reinheit erhalten. Insbesondere werden, wie sich gezeigt hat, die Farbstoffe, welche keratinhaltige Produkte verschiedener Herkunft vielfach enthalten, wie beispielsweise die Farbstoffe der Haare, beim Ausfällen der angewandten Säuren mit Kalk, Baryt u. s. w. mit niedergerissen, sodaß die Albumosen und Peptone in völlig oder nahezu farblosem Zustande gewonnen werden.

„Sicco“, Med.-Chem. Institut Friedrich Sauer, G. m. b. H. in Berlin: Verfahren zum Haltbarmachen von aus tierischen Organen frisch bereitetem Lecithin. — D.R.P. 189110 vom 16. März 1906. (Patentbl. 1907, **28**, 2592). — Das Verfahren besteht darin, daß man Lecithin mit Chinin oder dessen Salzen, z. B. mit salzsaurem oder schwefelsaurem Chinin, durch geeignete Lösungsmittel, wie Alkohol, Alkohol-Chloroform, Äther, zusammenbringt oder daß man Chinin oder dessen Salze mit einer Lösung des Lecithins eindampft. Man erhält so ein fast weißes Pulver oder Schuppen, die sich zu Pulver zerreiben lassen, fast geruchlos sind und nur den bitteren Geschmack des Chinins zeigen. Diese Schuppen oder das Pulver sind in keiner Weise der Zersetzung unterworfen. *A. Oelker.*

Milch und Käse.

Georg Th. Matthaiopoulos: Feststellung des Äquivalentgewichts des Caseins und eine neue Methode zur Bestimmung desselben. (Zeitschr. analyt. Chem. 1908, **47**, 492—501.) — Nach Ansicht des Verf.'s ist das Casein der wichtigste Bestandteil der Milch; da seine Menge in der Kuhmilch in engeren Grenzen schwankt als das Fett, wäre es vielleicht ratsam, statt des Fettgehaltes den Caseingehalt zu ermitteln und daraus auf die Reinheit der Milch Schlüsse zu ziehen. Das hierzu vorgeschlagene Verfahren beruht darauf, daß das Albumin mit Säuren und mit Basen wasserlösliche Salze bildet, während das Casein durch Säuren ausgefällt wird. Das Casein verhält sich gegen Phenolphthalein wie eine Säure und bildet mit Alkalien wasserlösliche Salze. Wenn man daher der Milch eine bestimmte Menge Säure zusetzt, so wird das Casein gefällt, während das Albumin als Salz gelöst bleibt. Titriert man nun dieses Gemenge mit Phenolphthalein und Natronlauge, so werden alle gegen ersteres sauer reagierenden Stoffe, also auch das Casein neutralisiert. Wenn man aber vorher das ausgefällte Casein abfiltriert und das Filtrat ebenfalls mit Natronlauge und Phenolphthaleïn titriert, so wird eine kleinere Menge Lauge verbraucht, und zwar entspricht die Differenz dem Casein. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Natronlauge entspricht 0,11315 g Casein; das Äquivalentgewicht des letzteren ist also 1131,5. — In ein Becherglas von 200 ccm bringt man 80 ccm Wasser und 20 ccm Milch und läßt unter Umrühren solange $^1/_{25}$ N.-Schwefelsäure zufließen, bis alles Casein in großen Flocken ausgefällt ist (23,1 — 23,5 ccm). Jeder Säureüberschuß ist zu vermeiden. Nach 3 — 5 Minuten wird durch ein trockenes Filter (Schleicher und Schüll No. 589, 9 cm) in einen Meßkolben von 100 ccm filtriert. Das Filtrat muß klar sein, andernfalls war zu wenig Säure zugesetzt. In einem zweiten Becherglas versetzt man 80 ccm Wasser und 20 ccm Milch unter Umrühren mit soviel Schwefelsäure, als zu der filtrierten Probe verbraucht wurde und titriert nach Zugabe von 1 ccm 1 %-iger Phenolphthaleinlösung mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge. Darauf führt man den Inhalt des Meßkolbens unter dreimaligem Nachspülen mit wenig Wasser in ein Becherglas über und titriert ebenfalls mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge. Man rechnet nach der Formel $\frac{t\,(100 + a)}{100}$ um, wobei t die verbrauchten ccm Lauge und a die zugesetzten ccm Säure bedeuten. Die umgerechneten ccm werden von der bei der ersten Titeration verbrauchten Anzahl ccm Lauge abgezogen und die Differenz mit 0,11315 multipliziert, wobei die in den 20 ccm Milch enthaltene Caseinmenge erhalten wird. — Wenn man die freie Acidität geronnener Milch bestimmen will, muß man vom ausgeschiedenen Casein abfiltrieren. *C. Mai.*

E. B. Hart: Schwankungen des Gehaltes der Kuhmilch an Casein. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1908, **30**, 281—285.) — Bei den Molkerei-Praktikern besteht allgemein die auch von einigen wissenschaftlichen Fachleuten vertretene Ansicht, daß Casein und Fett in der Kuhmilch in verhältnismäßig konstantem Verhältnis vorhanden seien, daß daher bei einem gegebenen Fettgehalt der Caseingehalt direkt berechnet werden könne. Zur Prüfung dieser Frage hat der Verf. eine Reihe von Untersuchungen an Abend- und Morgenmilchgemischen von Kühen verschiedener Rassen angestellt und gelangt zu dem Ergebnis, daß das Verhältnis zwischen Casein und Fett veränderlich ist. Es scheint ganz individuell zu sein und schwankt unter Tieren verschiedener Zucht ebenso wie unter solchen derselben Zucht. Der Verf. hält die direkte Bestimmung von Fett und Casein für die Bewertung der Milch einer einzelnen Kuh zur Käseherstellung in jedem Falle für geboten. *C. A. Neufeld.*

H. Droop Richmond: Die Zusammensetzung der Milch. (Analyst 1908, **33**, 113—117.) — Im Jahre 1907 wurden im Laboratorium der Aylesbury

Dairy Company 31143 Mischproben untersucht. Hiervon wurden 14967 Proben von Gütern bezogen; sie hatten durchschnittlich folgende Zusammensetzung:

	Morgenmilch	Abendmilch	Mittel
Spez. Gewicht . . .	1,0324	1,0319	1,0322
Trockenmasse . . .	12,50	12,88	12,69 %
Fett	3,56	3,94	3,75 „
Fettfreie Trockenmasse	8,94	8,94	8,94 „

Die Differenz zwischen den Fettgehalten der Morgen- und Abendmilch betrug ähnlich wie früher 0,38%. Dieser Gehalt war, wie auch früher beobachtet wurde, am niedrigsten im Juni und am höchsten im November. Niedriger Gehalt an fettfreier Trockenmasse wurde im Juli und August festgestellt. Der durchschnittliche Fettgehalt, 3,75%, ist etwas höher als in den vergangenen 3 Jahren; während der letzten 3 Monate des Jahres 1907 war die Milch erheblich besser als durchschnittlich. Die Untersuchung von 8 Proben Frauenmilch im Jahre 1907 zeigte besonders bemerkenswerte Schwankungen im Fettgehalt; dieser bewegte sich zwischen 1,70 und 5,17%. — Der Verf. hat dann die Steinegger'sche Aldehydzahl (Z. 1905, **10**, 659) nachgeprüft. Er fand auf Grund vieler Bestimmungen, daß bei Anwendung von Strontian die Aldehydzahl, mit 0,171 multipliziert, den Prozentgehalt an Eiweißstoffen der Milch ergibt. Bei eingetrockneter Milch ist dieser Faktor 0,175. Die Aldehydzahl ist dabei als ccm N.-Alkalilauge für je 1000 g Milch auszudrücken. Bei Frauenmilch wurde der genannte Faktor zu 0,136 gefunden, entsprechend der Verschiedenheit der Eiweißstoffe in Frauen- und Kuhmilch. Bei der annähernden Beständigkeit des Faktors ist die Aldehydzahl für die schnelle Bestimmung der Eiweißstoffe brauchbar; es ist indessen zu berücksichtigen, daß sich die angegebenen Faktoren nur auf frische Milch beziehen, bei saurer Milch ist die Aldehydzahl größer, wie der Verf. und E. H. Miller schon früher nachgewiesen haben (Z. 1907, **13**, 147). Für Milchprodukte ist der Faktor 0,171 nicht anwendbar; so beträgt er z. B. für Molken 0,125. — Wie eine große Anzahl von Bestimmungen an frischer Milch ergab, differieren die Aldehydzahl und der Säuregrad der Milch in jedem Falle um weniger als 2,0°. Eine größere Differenz wurde bei 7 Proben beobachtet, von denen 6 sich als anormal erwiesen. Eine hohe natürliche Säure der Milch gibt sich in einer verhältnismäßig ebenso hohen Aldehydzahl zu erkennen. — Nach erfolgreicher Unterdrückung der Borsäure kommen jetzt allerhand Konservierungsmittel in den Handel, die angeblich nicht nachweisbar sein sollen. Die meisten erwiesen sich bei der Prüfung als im wesentlichen aus Benzoaten bestehend. Eines dieser Mittel bestand aus einer Mischung von Ameisensäure und technischem Stärkepulver, welches zur Verdeckung des Geruchs der Säure mit etwas Buttersäureäthylester versetzt war. Da zur Erzielung einer konservierenden Wirkung mindestens 0,05% Ameisensäure einer Milch zugesetzt werden müssen, so dürfte der Nachweis dieses Konservierungsmittels keine allzu großen Schwierigkeiten bieten. *C. A. Neufeld.*

Bianca Bienenfeld: Verhalten der Frauenmilch zu Lab und Säure. (Biochemische Zeitschrift 1908, 7, 262—281.) — Die Ergebnisse der Untersuchungen sind die folgenden: 1. Die Frauenmilch läßt sich nicht laben. 2. Die in der schwach angesäuerten Milch auf Labzusatz beim Erwärmen entstehende Fällung ist nur eine Säurefällung und hat, wie die quantitativen Untersuchungen gezeigt haben, mit der Labwirkung nichts zu tun. 3. Bei einer Acidität der Frauenmilch von ungefähr 2,4 bis 3 ccm $^1/_{10}$ N.-Natronlauge in 10 ccm, erzeugt durch Zusatz von $^1/_{10}$ N.-Milchsäure zur Milch, tritt beim Erwärmen auf 40°, aber auch schon in der Kälte eine Abscheidung des Caseins ein. Dieses durch Säure gefällte Casein enthält nur 16,2% des Gesamtstickstoffes. 4. Die übrigen Eiweißkörper lassen sich durch Drei-

viertelsättigung mit Ammoniumsulfat aussalzen. 5. Das durch Säure gefällte Frauencasein scheint einen Kohlenhydratkomplex zu enthalten. *Max Müller.*

B. Slowtzoff: Zur Frage der Labgerinnung der Milch. (Beitr. zur chem. Physiol. und Pathol. 1907, **9**, 149—152.) — Bei allen Versuchen des Verf.'s hatte das zugefügte Lab neben der koagulierenden auch eine eiweißlösende Wirkung. Daß es sich dabei nicht um einfache Pepsinwirkung handelte, ging daraus hervor, daß die Labpräparate in nicht angesäuerter Lösung auf Eiweiß und Leim nur minimale Einwirkung zeigten (etwa 1 mm Mett in 60—70 Stunden). Daß die proteolytische Wirkung fermentativer Natur ist, wird durch die Tatsache gestützt, daß sie durch Erhitzen der eben geronnenen Probe aufgehoben oder doch stark gehemmt wird. So nahm z. B. in einem Versuche der bei der Labgerinnung gelöst gebliebene Anteil (0,0850 g) nach dem Aufkochen und 24-stündiger weiterer Digestion nur um 0,0008 g zu, während die Zunahme sonst 0,0750 g betrug. Sonach enthalten die Lablösungen entweder zwei verschiedene Fermente, ein koagulierendes, das sofort, und ein proteolytisches, das nur allmählich zur Wirkung gelangt, oder man muß mit Sawjalow annehmen, daß die Labgerinnung nur den ersten Schritt bei der Verdauung des Caseins darstellt. — Vergl. Z. 1908, **16**, 517 u. 518. *Max Müller.*

A. Delavilla: Klinische Erfahrungen über Lacto. (Wiener klinische Wochenschrift 1906, **19**, 703—705.) — Schon seit mehreren Jahren wird in Frankreich bei Rekonvaleszenten nach Pneumonie, Typhus u. s. w. oder in Fällen von Unterernährung, bei Anämie, Chlorose, ein neues Milchnährpräparat Lacto mit gutem Erfolge angewandt. Außer dem hohen Nährwert, den sein hoher Eiweißgehalt bedingt, wird dem Präparat noch nachgerühmt, daß infolge der Abwesenheit aller Leichenalkaloide, sowie der Xanthin- und Purinderivate des Fleisches niemals Störungen von seiten der Nieren und des Gefäßsystems auftreten, infolgedessen Lacto auch in Fällen von Arteriosklerose, Herz- und Nierenleiden verabreicht werden kann. Lacto ist ein teigartiges Produkt von hellbrauner Farbe, das leicht nach geröstetem Brot riecht und in Wasser gelöst etwa den Geschmack einer Fleischbrühe besitzt. Es ist leicht löslich in warmem Wasser und vollkommen keimfrei, weshalb es unbegrenzt haltbar ist. Es wird nur aus Milch hergestellt und zwar aus dem Casein und dem Serum entfetteter Milch. Die Analyse des Lacto ergab die folgenden Werte: Peptone und andere Produkte der Digeration der Eiweißstoffe der Milch 36,03, Tyrosine 1,9, Amine, Lecithine 0,3, Fett 0,673, Lactose 3,21, Milchsäure 0,757, Caramel und stickstofffreie Extraktstoffe 13,66; lösliche Salze (wovon 9,015 phosphorsaures Kalium [KH_2PO_4]) 17,38, unlösliche Salze 5,82, Wasser 20,27 %. Nicht nur durch seinen hohen Eiweißgehalt, sondern auch durch seinen Reichtum an Phosphor eignet sich Lacto ganz besonders in der Kinderpraxis zur Anwendung bei Rachitis und anderen Stoffwechselerkrankungen, die auf mangelhafter Ernährung beruhen. In den 20 Fällen, bei denen Verf. Gelegenheit hatte, Lacto zu verabreichen, wurde es entweder in Lösung, in warmem Wasser oder in Fleischbrühe aufgelöst oder vermischt mit grünem Gemüse verabreicht. Die täglich gereichte Menge betrug etwa 2—3 Kaffeelöffel des Präparates (7—15 g). Es wurde infolge seines angenehmen Geschmackes gern genommen und erzeugte keine Verstopfung und keine Verdauungsbeschwerden. Besonders bemerkenswert ist die appetitanregende Wirkung des Lacto. Die Wirkung des Lacto auf den Ernährungszustand zeigte sich rasch in einer beträchtlichen Zunahme des Körpergewichtes (wöchentlich 1 bis 1 ½ kg). Auch bei Verwendung des Lacto in Form von Nährklysmen erzeugte es keinerlei örtliche Reizerscheinungen, es wurde von der Darmschleimhaut leicht resorbiert und gut vertragen. *Max Müller.*

H. Droop Richmond: Die Bestimmung von Stickstoff. (Analyst 1908, **33**, 179—184.) — I. Der Stickstoff-Faktor für Casein. Der

Verf. hat geprüft, ob der für Milchproteine benutzte Faktor 6,37 sowohl für Casein wie für Albumin anwendbar sei, wenn die Stickstoffbestimmung nach dem Kjeldahl-schen Verfahren ausgeführt wird. Die Untersuchung wurde in der Weise vorgenommen, daß der Stickstoff nach dem Kjeldahl'schen Verfahren in verschiedenen Abänderungen, unter Anwendung verschiedener reduzierender Substanzen einerseits und nach dem Kjeldahl'schen und Dumas'schen Verfahren in einer Kohlensäureatmosphäre andererseits, bestimmt wurde. Dabei erwies sich das Kjeldahl'sche Verfahren für die Stickstoffbestimmung in Casein als besser und zuverlässiger als das Dumas'sche. Die Versuche ergaben schliesslich einen mittleren Gehalt von 15,65 % Stickstoff im Casein, was dem Faktor 6,39 entspricht. — II. Triazo-Stickstoff. Forster und Fierz (Trans. Chem. Soc. 1905, **87**, 826 u. s. w.) haben bei ihren Untersuchungen von Körpern, die die Triazogruppe enthalten, gefunden, daß zwar Camphorylazoimid und die aromatischen Azoimide bei der Behandlung mit Schwefelsäure zwei Drittel des Azo-Stickstoffs quantitativ in Gasform abgeben, daß aber Triazo-Essigester ein abweichendes Resultat liefert, indem statt 21,7 % nur 16,3 % Stickstoff freigemacht werden. Bei der experimentellen Prüfung dieser Frage fand der Verf., daß durch Zusatz von Formaldehyd die Reaktion so geregelt werden kann, daß zwei Drittel des vorhandenen Stickstoffs als Gas abgespalten und mit Hilfe des Nitrometers bestimmt werden können; der Rest wird dann nach Kjeldahl bestimmt. Der Zusatz von Formaldehyd ist unbedingt notwendig, sobald ein Körper vorliegt, in dem zwei Triazogruppen an ein Kohlenstoffatom gebunden sind; bei nur einer Triazogruppe ist dieser Zusatz nicht erforderlich, er bewirkt aber auch hier einen gleichmäßigen Verlauf der Reaktion. *C. A. Neufeld.*

A. A. Bonnema: Fettbestimmung in Rahm und Milch. (Pharm. Weekbl. 1906, **43**, 1342—1347.) — Die Methode zur Fettbestimmung in Milch, welche früher (**Z.** 1899, **2**, 863) vom Verf. veröffentlicht wurde, lieferte beim Nachprüfen durchweg befriedigende Ergebnisse. Nur ein Untersucher erklärte, damit zu hohe Zahlen bekommen zu haben. Verf. führt diese Differenz zurück auf den Gebrauch nicht genügend reinen Äthers. Es ist durchaus notwendig, bei der Bestimmung entweder völlig reinen Äther (spez. Gewicht 0,720) anzuwenden, oder für den Wassergehalt des Äthers eine Korrektion anzubringen. Überdies soll die Äther-Fettlösung bei derselben Temperatur abgemessen werden, die der reine Äther beim Hinzusetzen besaß. — Den Fettgehalt von Rahm bestimmt Verf. nach derselben Methode, nachdem er etwa 3 g des Rahmes (durch Rückwägen genau abgewogen) mit 8 g Wasser verdünnt hat. — Eine zweite Methode, welche ihm befriedigende Ergebnisse lieferte, stützt sich auf die Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Rahmes. Da Rahm aus Magermilch und Butterfett (spez. Gewichte a bezw. 0,9300) besteht, so wird sich das spez. Gewicht der Magermilch für jedes Prozent Fett, das in dem Rahm enthalten ist, um $\frac{a - 0,9300}{100}$ erniedrigen. Man kann also den Fettgehalt (F) des Rahmes berechnen, indem man das spez. Gewicht des letzteren (b) von a subtrahiert und die Differenz durch $\frac{a - 0,9300}{100}$ dividiert, also $F = 100 \frac{a - b}{a - 0,93}$. Das spez. Gewicht des Rahmes bestimmt man nach Verf. am bequemsten in der Weise, daß man 25 ccm Rahm mit Wasser von 15° C (spez. Gewicht 0,999) auf 100 ccm verdünnt. *J. J. van Eck.*

W. C. de Graaff: Lactosazon-Bildung. (Pharm. Weekbl. 1905, **42**, 346—349.) — Bei den üblichen Methoden zur Darstellung von Lactosazon vollzieht sich die Reaktion in wässeriger Lösung, wodurch die Empfindlichkeit beeinträchtigt wird. Nach Verf. ist es vorzuziehen, die Lactose in Substanz mit einem Gemisch

von 1 Volumen Phenylhydrazin und 2 Volumen Eisessig zu erhitzen. Schon nach 2 Minuten langem Kochen ist die Reaktion beendet und kann man das Lactosazon durch Wasserzusatz bis zur deutlichen Trübung zur Krystallisation bringen. Bei Verwendung von ganz geringen Mengen Laktose (0,5 mg) ist es vorteilhaft, das Reaktionsgemisch nach dem Wasserzusatz mit Benzol auszuschütteln, bevor man zur mikroskopischen Betrachtung der wässerigen Flüssigkeit übergeht. Bei Mischungen von Lastose und Galactose, in der angegebenen Weise behandelt, war immer unzweideutig das Lactosason zu erkennen. Milchzucker in arabischem Gummi konnte leicht nachgewiesen werden. Weil sich bei den üblichen Methoden aus Galactoselösungen unterhalb 1 % kein Osazon abscheidet, so ist es wichtig, daß mit Hilfe von Verf.'s Methode noch 0,5 mg Galactose aufgefunden werden konnte. Auch das Glykosazon kann in derselben Weise dargestellt werden. Für seine Erkennung ist es aber erforderlich, eine Umkrystallisation vorzunehmen, weil das Glykosazon beim Verdünnen mit Wasser sich nicht in der charakteristischen Krystallform abscheidet. *J. J. van Eck.*

R. Lezé: Bestimmung des Fettes in entrahmter Milch. (Annal. chim. analyt. 1908, **13**, 179—180.) — Die Bestimmung des noch in entrahmter Milch verbleibenden Fettes ist ökonomisch von großem Werte. Um den Fettgehalt entrahmter Milch schnell zu bestimmen, wird die Milch nochmals zentrifugiert, und zwar bei einer Temperatur von etwa 40° unter Zufügung von 20 ccm eines Reagens, welches in 250 ccm 150—180 ccm Ammoniak und 20 g Natriumhydroxyd auf je 1 Liter Milch enthält. Man zentrifugiert nun in einer Zentrifuge von Couronne Mignon, welche ungefähr 300 ccm faßt, unter allmählichem Zugeben der Milch. Man erhält so den Rahm und eine vollkommen entfettete Milch. *A. Behre.*

H. Droop Richmond: Die Bestimmung von Fett in Trockenmilch. (Analyst 1908, **33**, 389—390). — Verf. vermag die von B. G. McLellan (**Z.** 1908, **16,** 529) gegen die Anwendung des Verfahrens nach Röse-Gottlieb zur Fettbestimmung in Milchpulvern geltend gemachten Bedenken nicht zu teilen, sondern hält dieses Verfahren im Gegenteil hierzu für am meisten geeignet. Nötig ist aber, eine ganz bestimmte Wassermenge zuzugeben und vor jedesmaligem Zusatze eines Reagens die Flüssigkeit gut zu mischen, da andernfalls allerdings sehr bedeutende Fehler entstehen können. 0,5—0,7 g des Milchpulvers werden in einem Stöpselcylinder von etwa 50 ccm mit soviel Wasser versetzt, daß das Gesamtgewicht 5,15 g beträgt; darauf werden 0,5 ccm Ammoniaklösung (Ammoniak vom spez. Gewicht 0,88 mit der gleichen Menge Wasser verdünnt) zugesetzt, durch Schütteln und nötigenfalls gelindes Erwärmen das Milchpulver in Lösung gebracht, 5 ccm Alkohol (petroleumfreier Methylalkohol) zugegeben und bis zum Entstehen einer gleichmäßigen Mischung geschüttelt. Nach Zusatz von 12,5 ccm Äther (vorzuziehen ist frisch destillierter Methyläther vom spez. Gewicht 0,720) wird wiederum sofort gut durchgemischt, was von besonderer Wichtigkeit ist. Schließlich werden 12,5 ccm Petroläther (Siedepunkt unter 60°) beigefügt, der Cylinderinhalt sofort zwei- oder dreimal gemischt, die ätherisehe Schicht nach dem rasch erfolgenden Trennen mit einer Waschflaschenröhre abgehoben, das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand nach dem Trocknen gewogen, das Fett in Petroläther gelöst, die Lösung von der geringen Menge Unlöslichem abgegossen und letzteres nach drei- oder viermaligem Waschen mit Petroläther getrocknet und nach der Wägung vom Fett in Abzug gebracht. — Das Verfahren ist bequem, rasch und genau und ist auch für Milch, alle Milcherzeugnisse, sowie bei der Untersuchung von Eiern, Eigelb u. s. w. anwendbar. *C. Mai.*

C. Carrez: Bestimmung der Laktose in Milch. (Annal. chim. analyt. 1908, **13**, 17—22; auch Rep. Pharm. 1907, **63,** 533—538.) — Als Klärungsmittel hat Verf. mit Erfolg nacheinander eine Lösung von Ferrocyankalium und Zinkacetat ange-

wandt und zwar werden 50 ccm Milch mit gleichen Mengen Ferrocyankaliumlösung (150 g im Liter) und Zinkacetatlösung (300 g im Liter) versetzt. Durch Berechnung wird gezeigt, daß zur Berücksichtigung des Klärungsniederschlages man dessen Volumen nicht zu kennen braucht. Der Berechnung liegt der Satz zugrunde: Der Gehalt einer löslichen Substanz in verschiedenen Volumen einer Flüssigkeit steht im umgekehrten Verhältnis zu diesen Volumen. Ist a der Gehalt an löslicher Substanz der zu untersuchenden Probe vom Volumen V, α der Gehalt in der geklärten Flüssigkeit und α' in der um das bekannte Volumen E vermehrten geklärten Flüssigkeit, so ergibt sich: $a = \frac{E}{V} \cdot \frac{\alpha\alpha'}{\alpha-\alpha'}$. Nimmt man E beliebig groß, etwa $\frac{V}{5}, \frac{V}{2}$ u. s. w., so ergibt sich: $a = \frac{1}{5} \frac{\alpha\alpha'}{\alpha-\alpha'}$ bezw. $= \frac{1}{2} \frac{\alpha\alpha''}{\alpha-\alpha''}$ u. s. f. Man kann so für a durch Verdünnen x verschiedene Werte erhalten und hieraus das Mittel d ziehen. Der Laktosegehalt berechnet sich dann aus: L = d . 1,96. Durch die Ablesung in den verschiedenen Verdünungen kontrolliert sich die Analyse selbst. Um Fehlerquellen zu vermeiden, ist das Volumen der Klärungsflüssigkeit möglichst klein zu nehmen. Zur Ausführung pipettiert man in angegebener Reihenfolge:

	I	II	III	IV
Milch	50	50	50	50 ccm
Wasser.	—	10	25	50 „
Ferrocyankalium (150 g im l)	5	5	5	5 „
Zinkacetat (300 g im l). .	5	5	5	5 „

Man bestimmt im Saccharimeter: α, α', α'', α''' und berechnet die Laktose nach den obigen Formeln. *G. Heuser.*

G. Guérin: Bestimmung des Milchzuckers. (Journ. Pharm. Chim. 1908, [6] **27**, 236.) — 10 ccm Milch werden im Becherglase mit 92 ccm einer wässerigen Lösung, die im Liter 5 g Quecksilberacetat und 2 g Essigsäure enthält, versetzt, umgerührt und filtriert, das Filtrat kurze Zeit mit Zinkstaub verrührt und wieder filtriert. Mit letzterem Filtrat wird eine siedende Lösung, die 10 ccm Kupferlauge (Fehling'sche Lösung I), 5 ccm Kalilauge und 50 ccm Wasser enthält, bis zur vollständigen Reduktion titriert. Bedeutet n die Anzahl der verbrauchten ccm der filtrierten Lösung und entsprechen 10 ccm Kupferlauge 0,0635 g wasserfreier Laktose, so ergibt sich der Gehalt an wasserfreier Laktose im Liter Milch aus der Formel: $x = \frac{0,0635 \times 100 \times 100}{n} = \frac{635}{n}$. Die so erhaltene Zahl bedarf einer durch den jeweiligen Säuregrad der Milch bedingten Korrektur. 1 Liter frisch gemolkene Milch verbraucht zur Sättigung im Mittel 165 ccm $^1/_{10}$ N.-Kalilauge, 1 ccm dieser Lauge entspricht 0,0088 g wasserfreier Laktose. Wurden zur Neutralisation von 1 Liter der zu untersuchenden Milch a ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge verbraucht, so berechnet sich die Korrekturzahl, die x hinzuzufügen ist, nach der Formel: $y = (a - 165) \times 0,0088$. *J. Clement.*

A. Buisson: Über die Schlüsse, welche aus dem Vorhandensein von Nitraten in einem Wein oder einer Milch zu ziehen sind. (Journ. Pharm. Chim. 1908, [6] **27**, 569—571.) — Verf. warnt, aus dem Nachweis von Nitraten in Wein und Milch allgemein auf eine Wässerung zu schließen. Die Empfindlichkeit der Diphenylaminreaktion ist so groß, daß die geringsten Mengen Salpetersäure, die zufällig durch Spülwasser oder Staub in das Untersuchungsobjekt gelangt sind, die Reaktion hervorrufen und zu irrtümlichen Schlußfolgerungen Veranlassung geben können. Auch darf nicht übersehen werden, daß Kaliumbichromat, das etwa bei der Probeentahme von Milch zwecks Haltbarmachung zugesetzt wurde und das schwer vollständig wieder zu entfernen ist, dieselbe Reaktion gibt wie die Nitrate. *J. Clement.*

E. Mühlbach: Die „Lipometrie" (Bestimmung des Fettes im Käse) von Dr. Hermann Burstert. (Milchwirtsch. Zentralbl. 1906, **4**, 193—210.) Zur Fettbestimmung im Käse hat Burstert einen besonderen Apparat gebaut, mit welchem selbst der Laie Werte von hoher Genauigkeit erzielen soll. Der Käse wird in einem bestimmten Säuregemisch aufgelöst, das darin enthaltene Fett durch Ausschleudern ausgeschieden und in einem Skalenrohre direkt als Fettprozente abgelesen. Die Einzelheiten der Arbeitsweise sind folgende: In den mit Gummistopfen verschlossenen Lösungskolben (Fig. 16, I) wägt man genau 10 g feingeriebenen oder geschnittenen Käse, füllt vom Säuregemisch (2 Teile konzentrierter Schwefelsäure [spez. Gew. 1,82], 1 Teil Eisessig und 1 Teil Wasser) bis zur größten Oberfläche (c—d) ein und bringt das Gefäß mit Inhalt in Wasser von 50°, wobei man einen Wassertopf mit Ringeinsatz (Fig. 16, II) benutzt. Um den Käse vollständig zu lösen, erhitzt man das Wasser zum Sieden und schüttelt ab und zu den herausgenommenen und bei A mit einem Stopfen verschlossenen Kolben gut durch. Ohne den Stopfen bei A aufzusetzen, bleibt der Kolben bei Weichkäse 10 und bei Hartkäse 20 Minuten noch im kochenden Wasser stehen. Nach dieser Zeit verschließt man den Kolben mit einem durchbohrten Gummistopfen (Fig. 16, III), dessen Durchbohrung einen Glasstab mit Knopf trägt, wendet das Gefäß um und scheidet in einer besonderen Zentrifuge (Fig. 16, IV zeigt die Trommel derselben) bei 150—200 Umdrehungen in der Minute — eine Minute genügt meist — das Fett ab. Der Stopfen B wird von dem aus der Zentrifuge herausgenommenen Kolben entfernt und nunmehr das Skalenrohr (Fig. 16, V) aufgesetzt. Das Fett drängt man darauf in das Skalenrohr durch Nachfüllen von Säuregemisch. Dies kann von oben oder besser von unten her erfolgen. Im letzteren Falle führt man in den Stopfen A ein Glasröhrchen ein, das durch einen mit Quetschhahn verschließbaren Schlauch mit einem langen Trichterrohr verbunden ist. Nach dem Abnehmen des letzteren setzt man den Apparat in ein hohes mit Aufhängevorrichtung versehenes Wasserbad (Fig. 16, VI) von 60 bis 65° und liest nach 5 Minuten die Fettschicht (Angabe in Fettprozenten) schnell ab. Nach nochmaliger 2—3 Minuten langer Einstellung kontrolliert man die Ablesung. Erforderlich zur Ausführung der Fettbestimmung ist bei Weichkäse $^1/_2$ und bei Hartkäse $^3/_4$ Stunde. Die größte Abweichung zweier mit demselben Käse ausgeführten Bestimmungen betrug in einem einzigen Falle 0,2 %. Bei 13 Weichkäsen und 5 Hartkäsen ist vergleichenderweise das Fett nach Burstert, ferner nach der von Ratzlaff abgeänderten Bondzynski'schen Arbeitsweise und nach dem Extraktionsverfahren bestimmt. Fette und halbfette Käse gaben befriedigende Werte. Die Ergebnisse nach Burstert und Bondzynski stimmten nahezu überein (höchster Unterschied — 0,27 %), die Werte des Extraktionsverfahrens fielen etwas höher als nach Burstert aus (Unterschied — 0,18 bis + 0,30 %). Bei magerem Hartkäse gab das letztere bis zu — 1,4 % und das Extraktionsverfahren

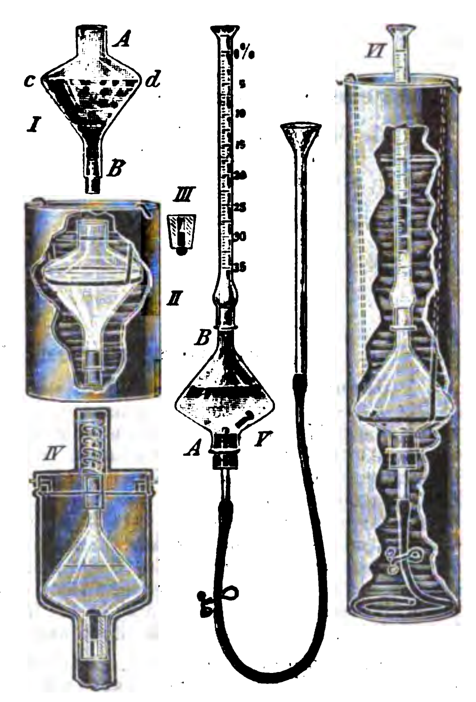


Fig. 16.

bis zu — 1,97% weniger Fett als das Verfahren von Bondzynski. Die geprüfte neue Arbeitsweise hält Verf. für zuverlässig und an Genauigkeit der gewichtsanalytischen Fettbestimmung fast gleichkommend. Der Apparat wird von Dr. Heinrich Göckel in Berlin NW, Luisenstr. 21, vertrieben. *P. Buttenberg*

Freie Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker.

Als Mitglieder wurden bis zum 17. November angemeldet:

1. Arthur Kickton, Nahrungsmittelchemiker am Hygienischen Institut in Hamburg. } durch Prof. Dr. Farnsteiner-Hamburg.
2. Dr Ernst Coppenrath, Nahrungsmittelchemiker in Münster i. W. } durch Prof. Dr. Bömer-Münster i. W.

Der Geschäftsführer:
C. Mai.

Versammlungen, Tagesneuigkeiten etc.

Hannover. Der Oberpräsident der Provinz Hannover hat bestimmt, daß als öffentliche Anstalten zur Untersuchung von Lebensmitteln- und Gebrauchsgegenständen im Sinne des § 17 des Reichsgesetzes vom 14. Mai 1879 folgende Anstalten zuständig sind: Das Chemische Untersuchungsamt der Stadt Hannover für die Kreise Hameln Hannover Stadt und Land, Linden Stadt und Land, Neustadt a. R., Nienburg und Springe im Regierungsbezirk Hannover; das am 1. Juni 1908 in die Verwaltung der Stadt Harburg übergegangene Nahrungsmittel-Untersuchungsamt der Stadt Harburg für den Umfang des Regierungsbezirkes Lüneburg; das am 1. April 1909 in die Verwaltung der Stadt Osnabrück übergehende Untersuchungsamt für Nahrungsmittel, Genußmittel und Gebrauchsgegenstände der Stadt Osnabrück für die Kreise Diepholz, Hoya, Stolzenau, Sulingen und Syke im Regierungsbezirk Hannover und für die Kreise Bersenbrück, Iburg, Melle, Osnabrück Stadt und Land und Wittlage im Regierungsbezirk Osnabrück.

Geestemünde. Das am 1. Oktober 1908 errichtete, unter Leitung des Nahrungsmittelchemikers Dr. Werner Stille stehende Kommunal-Untersuchungsamt zu Geestemünde ist für den Umfang des Regierungsbezirkes Stade als öffentliche Anstalt zur Untersuchung von Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen im Sinne des § 17 des Reichsgesetzes vom 14. Mai 1879 von den zuständigen Ministerien widerruflich anerkannt worden.

Koblenz. Das am 1. Oktober 1908 errichtete, unter Leitung des Nahrungsmittelchemikers Dr. Walter Petri stehende Nahrungsmittel-Untersuchungsamt in Koblenz ist für die Kreise Adenau, Ahrweiler, Altenkirchen, Cochem, Koblenz Stadt und Land, Mayen, Neuwied und Zell als öffentliche Anstalt im Sinne des § 17 des Reichsgesetzes vom 14. Mai 1879 widerruflich anerkannt worden.

Kreuznach. Das am 1. Oktober 1908 errichtete, unter Leitung von Dr. Stern stehende Nahrungsmittel-Untersuchungsamt in Kreuznach ist für die Kreise St. Goar, Kreuznach, Meisenheim und Simmern als öffentliche Anstalt im Sinne des § 17 des Reichsgesetzes vom 14. Mai 1879 widerruflich anerkannt worden.

Recklinghausen. Das Nahrungsmittel-Untersuchungsamt für den Stadt- und Landkreis Recklinghausen in Recklinghausen ist für diese Kreise als öffentliche Anstalt im Sinne des § 17 des Nahrungsmittelgesetzes widerruflich anerkennt worden.

Bernburg. Zu den Anstalten, an denen die nach § 16, Abs. 1, Ziff. 4 und Abs. 4 der Prüfungsvorschriften für Nahrungsmittelchemiker vorgeschriebene 1½ jährige praktische Tätigkeit in der technischen Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln zurückgelegt werden kann, ist die Herzogl. landwirtschaftliche Versuchsstation in Bernburg hinzugetreten.

Schluß der Redaktion am 22. November. 1908.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck der Kgl. Univ.-Druckerei von H. Stürtz in Würzburg

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 12. 15. Dezember 1908. 16. Band.

Studien über einige Butterfettsäuren.

Von

R. K. Dons.

Assistent am Laboratorium für staatliche Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel in Kopenhagen.

[Eingegangen am 10. November 1908.]

In meiner früheren Arbeit „Die Caprylsäurebestimmung im Butterfette“[1]) erwähnte ich die gemachte Beobachtung, daß man mittels einer einfachen Ausschüttelung der Butterfettsäuren mit warmem Wasser imstande ist, die Buttersäure und die Capronsäure von den übrigen im Butterfette vorhandenen Säuren abzuscheiden, ohne zugleich beträchtliche Mengen von Caprylsäure auszuwaschen, und ich schlug auf Grundlage dieser Beobachtung eine Methode zur Bestimmung einer „Caprylsäurezahl“ der Butter vor.

Zum Schluß meiner Arbeit hob ich jedoch hervor, daß die Veröffentlichung, mit Rücksicht auf die theoretische Seite der Sache, nur als eine vorläufige betrachtet werden dürfe, indem es erwünscht wäre, durch Versuche mit reinen Fettsäuren genauere Aufschlüsse über die Löslichkeits- und Ausschüttelungsverhältnisse der Fettsäuren, sowohl hinsichtlich des vorgeschlagenen Verfahrens als auch bezüglich der Abscheidung anderer Glieder der Fettsäurereihe durch die Ausschüttelungsmethode zu erhalten. Hiermit lege ich das Ergebnis dieser Untersuchung vor, die noch auf Untersuchungen über die Flüchtigkeit der festen Fettsäuren mit Wasserdämpfen ausgedehnt worden ist. Auf Grund der gefundenen Verhältnisse sind dann ferner Methoden zur genauen Bestimmung der Capryl-, Caprin-, Laurin- und Myristinsäure im Butterfette oder dessen Mischungen mit Cocosfett ausgearbeitet worden.

Bei dieser Arbeit habe ich mich mit der Capron-, Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin- und Ölsäure beschäftigt. Sämtliche Säuren bezog ich in reinem Zustande von der Firma Kahlbaum in Berlin.

Um die Reinheit der Säuren zu kontrollieren, führte ich folgende Bestimmungen aus:

Bei der Capronsäure wurde, da sie nur zur Feststellung der Verteilungskoeffizienten durch Ausschütteln mit Wasser verwendet werden sollte, nur die Löslichkeit in Wasser bestimmt. Da ich fand, daß diese für 100 ccm Wasser von 15°

[1]) Diese Zeitschrift 1908, 15, 75.

78,4 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge entsprach, eine Zahl, die der, welche Orla Jensen[1]) früher für Capronsäure, die durch wiederholte Ausschüttelungen mit Wasser gereinigt war, gefunden hatte (76,0 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge), sehr nahe lag, sah ich von einer Reinigung der Capronsäure ab, da der gefundene Löslichkeitsunterschied kaum irgend eine Bedeutung haben kann.

Die Caprylsäure wurde vor dem Gebrauch durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser von vorhandenen niedrigeren Homologen gereinigt. Die gereinigte Säure wies dieselbe Löslichkeit auf, wie sie früher von Orla Jensen angegeben ist, und zwar löste sich in 100 ccm Wasser von 15° so viel, als 5,5 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge entspricht. Ferner wurde noch das Molekulargewicht der Caprylsäure bestimmt; es betrug 144,3.

Für die festen Säuren, von der Caprin- bis zur Stearinsäure, wurden Schmelzpunkt und Molekulargewicht bestimmt. Es wurden hierfür folgende Werte gefunden:

	Caprinsäure	Laurinsäure	Myristinsäure	Palmitinsäure	Stearinsäure
Schmelzpunkt .	31,5°	43,5°	54,0°	62,0°	69,5°
Molekulargewicht	172,3	200,1	228,4	256,1	284,2

Für die Ölsäure wurde das Molekulargewicht = 282,4 festgestellt; ferner wurde sie auf mit Wasserdämpfen flüchtige Säure untersucht, denn es hatte sich während der Versuche gezeigt, daß eine weniger reine Ölsäure bei der Destillation mit Wasserdampf sowohl in Wasser lösliche Säuren als auch verhältnismäßig viel in Wasser unlösliche flüchtige Säuren lieferte. Die bei den Versuchen verwendete Säure gab keine in Wasser löslichen flüchtigen Säuren ab, und die im Wasser unlöslichen Säuren, die mit einer 100 ccm Wasser entsprechenden Wasserdampfmenge abdestilliert wurden, erforderten zur Neutralisation nur 0,2 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge.

I. Bestimmung einiger Konstanten der Fettsäuren.

a) Löslichkeit der Fettsäuren in Wasser.

Die Löslichkeit der Fettsäuren in Wasser ist früher von O. Jensen[2]) untersucht worden, und wenn ich auf diese Frage hier eingehe, so geschieht es nur, weil ich in einem einzelnen Punkte nicht mit O. Jensen einig bin.

O. Jensen gibt nämlich an, daß die Caprinsäure in Wasser bei 15° vollkommen unlöslich sei, indem Wasser von dieser Temperatur, während längerer Zeit mit Caprinsäure geschüttelt, nach dem Zusatz von Phenolphthalein durch einen Tropfen $^1/_{10}$ N.-Lauge sofort rot gefärbt werde.

Daß O. Jensen diese Beobachtung gemacht hat, kann ich ja nicht bestreiten. Führt man aber die Löslichkeitsbestimmung in der Weise aus, daß man einen Überschuß von Caprinsäure mit Wasser von 80° schüttelt, bis auf 15° abkühlen läßt und die Lösung während längerer Zeit bei dieser Temperatur hält, oder destilliert man die Caprinsäure mit Wasserdampf — was ja bei der Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl geschieht — und läßt das Destillat während längerer Zeit bei 15° stehen, so findet man, daß die Caprinsäure nicht vollkommen unlöslich in Wasser

1) Diese Zeitschrift 1905, 10, 269.
2) Diese Zeitschrift 1905, 10, 268.

von 15⁰ ist, sondern daß in 100 ccm Wasser von 15⁰ so viel Caprinsäure gelöst wird, als 0,2 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge entspricht.

Es ist also keine große Menge Caprinsäure, die sich hierbei löst; aber diese geringe Löslichkeit spielt, wie ich später zeigen werde, eine große Rolle, weil

1. nur wenn man diesen Umstand in Betracht zieht, eine genaue Caprylsäurebestimmung in einer Fettsäuremischung möglich ist und

2. weil hierdurch ermöglicht wird, auch eine Caprinsäurebestimmung in einer Fettsäuremischung auszuführen, da man, wenn bei der zuletzt ausgeführten Destillation in dem Destillate keine lösliche Säure mehr gefunden wird, man hieraus schließen kann, daß in der Fettsäuremischung keine Caprinsäure mehr vorhanden ist.

Aus zahlreichen Butterfettuntersuchungen in der Praxis, z. B. bei wiederholter Destillation der bei der Bestimmung der Polenske'schen Zahl zurückbleibenden Fettsäuren, aus denen die Caprylsäure bereits lange beseitigt war, habe ich die gleiche Löslichkeit der Caprinsäure beobachtet.

Auf die Anwendbarkeit dieser Beobachtung werde ich später zurückkommen.

b) Verteilungskoeffizienten der Fettsäuren bei deren Ausschüttelung mit Wasser.

Wenn zwei nicht mischbare Flüssigkeiten gleichzeitig in Berührung mit einem Stoffe sind, der in diesen beiden Flüssigkeiten löslich ist, so verteilt sich dieser Stoff auf die beiden Lösungsmittel in der Weise, daß (bei bestimmter Temperatur) ein bestimmtes Verhältnis zwischen den in den Lösungsmitteln gelösten Mengen besteht. Ist also die Menge x_0 des gelösten Stoffes in der Menge 1 des ersten Lösungsmittels enthalten, und wird diese Lösung mit der Menge m des zweiten Lösungsmittels geschüttelt, so bleibt die Menge x_1 im ersten zurück und $x_0 - x_1$ geht in das zweite Lösungsmittel über.

Das Verhältnis (k) zwischen den gelösten Mengen ist dann bestimmt durch

$$k = \frac{m}{l} \times \frac{x_1}{x_0 - x_1} \quad \text{. . . . .} \quad (a)$$

und x_1 ist bestimmt durch

$$x_1 = x_0 \times \frac{kl}{m + kl}$$

und man kann hieraus folgern, daß die in dem ersten Lösungsmittel nach n Ausschüttelungen zurückgebliebene Menge durch die Gleichung

$$x_n = x_0 \left(\frac{kl}{m + kl}\right)^n \quad \text{. . . . .} \quad (b)$$

bestimmt ist. Hieraus ergibt sich, daß, wenn x_0, k, l und m bekannt sind, man imstande ist, die Anzahl von Ausschüttelungen (n) zu berechnen, die man ausführen muß, um einen gelösten Stoff aus einer gegebenen Flüssigkeit mittels einer zweiten Flüssigkeit so auszuschütteln, daß in der ersten Flüssigkeit nur die Menge x_n des Stoffes zurückbleibt.

Wendet man diese Verhältnisse auf die Ausschüttelung einer Fettsäuremischung mit Wasser an, so kann man bei Versuchen mit reinen Säuren den Verteilungskoeffizienten der in Wasser löslichen Fettsäuren durch deren Ausschüttelung aus anderen Fettsäuren mit Wasser bestimmen, und man kann durch Berechnung feststellen, wie viele Ausschüttelungen man vornehmen muß, um eine gegebene, in Wasser lösliche Fettsäuremenge aus einer gegebenen Fettsäuremischung auszuschütteln.

Durch Versuche habe ich den Verteilungskoeffizienten der Capron- und der Caprylsäure ermittelt. Die Caprinsäure ist so wenig löslich in Wasser, daß nachweisbare Mengen sich nicht aus Fettsäuremischungen mit Wasser ausschütteln lassen.

Bei Capronsäure und Caprylsäure wurden beim Ausschütteln mit Wasser von 80° folgende Werte für k gefunden:

		k =
Für Lösungen der Capronsäure	in Stearinsäure	20,0
	„ Ölsäure	18,7
Für Lösungen der Caprylsäure	in Laurinsäure	287,0
	„ Palmitinsäure . . .	240,0
	„ Stearinsäure	180,0
	„ Ölsäure	32,1

Berechnet man aus diesen gefundenen Größen für k, wie viele Ausschüttelungen erforderlich sind, ehe die in einer Butterfettsäuremischung befindliche Menge Capron- und Caprylsäure ausgeschüttelt ist, indem man

1. die Menge Capron- oder Caprylsäure x_n, die nach beendigter Ausschüttelung in der Fettsäuremischung zurückbleiben darf, auf soviel, als 0,1 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge entspricht, festsetzt,

2. die am Anfang der Ausschüttelung in 5 g Butterfettsäuren vorhandene Menge Capron- und Caprylsäure als 6,0 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge entsprechend annimmt, und

3. mit 100 ccm Wasser ausschüttelt, so findet man

für Capronsäure, wenn k = 20,0 ist, n = 5,3,

für Caprylsäure, wenn k = 180[1]) ist, n = 38,9.

Man ersieht aus diesen Zahlen, daß die Capronsäure sich recht schnell, die Caprylsäure dagegen sehr schwer aus einer Fettsäuremischung mit Wasser von 80° ausschütteln läßt.

In meiner früheren Arbeit gab ich an, daß ich beim Ausschütteln der Fettsäuren von 3 Proben Butter und 1 Probe Cocosöl folgende Zahlen ermittelt hatte.

Nähere Bezeichnung der Ausschüttelungen		Reines Butterfett	Butterfett mit 10 g Cocosfett	Butterfett mit 20 g Cocosfett	Reines Cocosfett
Erste	Ausschüttelung mit Wasser von 80°	2,8	2,5	2,3	1,4
Zweite		1,6	1,3	1,1	1,3
Dritte		0,9	0,8	0,5	1,3
Vierte		0,5	0,6	0,5	1,2

Berechnet man mittels der Formel (b) die theoretisch auszuschüttelnde Menge, indem für das Butterfett k = 180, die Fettmenge l = 5, die Wassermenge m = 100 und der Caprylsäuregehalt x_0 für reines Butterfett auf eine 6,0 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge, für Butterfett mit 10% Cocosfett auf eine 7,4 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge und für Butterfett mit 20% Cocosfett auf eine 8,8 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge entsprechende Menge angesetzt wird, so findet man für

	Reines Butterfett	Butterfett mit 10% Cocosfett	Butterfett mit 20% Cocosfett
$x_0 - x_1$ =	0,5	0,6	0,7

während man für Cocosfett, wo k höher, z. B. auf 250,0 (weil Cocosfett hauptsäch-

[1]) 180 ist die Mittelzahl, die der gewöhnlichen Zusammensetzung der Butterfettsäuren entspricht.

lich aus Laurin- und Myristinsäure besteht), und der Caprylsäuregehalt auf so viel, als 20,0 ccm 1/10 N.-Lauge entspricht, angesetzt werden muß, findet

$$x_0 - x_1 = 1,5.$$

Diese Werte entsprechen den in der Praxis gefundenen.

Aus dem Befunde ergibt sich sonach, daß bei der vollständigen Untersuchung der Butterfettsäuren die Ausschüttelung gewisse Vorzüge vor der gewöhnlichen Destillation hat, indem

1. die Caprinsäure hier in keinem der wässerigen Auszüge vorhanden ist,
2. die Caprylsäure sich in jedem der wässerigen Auszüge in ungefähr gleicher und in einer (durch die so oft erwähnte Silbertitration) leicht feststellbaren Menge findet, aber doch in so geringer Menge, daß die Hauptmenge in der Fettsäuremischung zurück bleibt,
3. die Capronsäure sich mit Wasser vollständig ausschütteln läßt und theoretisch aus den im 2. und 3. Auszug befindlichen Mengen berechnet werden kann, (wobei man davon ausgeht, daß die Buttersäure sich im ersten Auszuge findet),
4. die Buttersäure sich so gut wie ausschließlich im ersten Auszuge findet.

c) Löslichkeit der Fettsäuren in Alkohol.

Da man durch das Ausschütteln der Fettsäuremischungen mit Wasser eine so vorteilhafte Ausscheidung einzelner Glieder der Fettsäuren erreichen kann, hätte ich gedacht, daß man durch Ausschütteln mit Alkohol von verschiedener Stärke auch eine Ausscheidung einzelner der anderen Säuren erreichen könnte.

Versuche in dieser Beziehung haben jedoch vorläufig nicht das erwünschte Ergebnis geliefert.

Um eine Übersicht über die Löslichkeitsverhältnisse der Fettsäuren in Alkohol zu bekommen, habe ich die Löslichkeit der einzelnen reinen Fettsäuren in Alkohol von verschiedener Stärke bestimmt und die Ergebnisse in einer graphischen Tafel (Fig. 17 S. 710) zusammengestellt, in der die Abszisse die Stärke des verwendeten Alkohols in Vol.-% und die Ordinate die Gramm Säure bedeutet, die sich in 100 ccm der Alkohol-Wasser-Mischung bei 15° lösen.

Wie sich aus dieser Tafel ergibt, ist der Unterschied zwischen der Löslichkeit der verschiedenen Säuren ziemlich groß, sodaß in dieser Hinsicht kein Hindernis für eine Abscheidung von z. B. Caprylsäure und Caprinsäure aus einer Fettsäuremischung mittels Alkohols von angemessener Stärke vorliegt.

Allein sowohl bei einer Abscheidung dieser Säuren als auch teilweise bei der Untersuchung der höheren Glieder der Fettsäurereihe tritt die Ölsäure als Hindernis auf.

Während dieses Hindernis bei der Abscheidung der Caprylsäure und Caprinsäure aus der Fettsäuremischung im wesentlichen nur durch die mit der Abscheidung der ölsäurehaltigen Fettsäuremischung aus der alkoholischen Flüssigkeit mittels Filtration verbundenen Beschwerden verursacht ist, besteht das Hindernis bei der Unterscheidung der anderen Fettsäuren durch Behandlung mit Alkohol in der störenden Wirkung der Löslichkeit der Ölsäure.

Wie aus der graphischen Tafel Fig. 17 zu ersehen ist, ist die Ölsäure in Alkohohl von 68 Vol.-% schon leichter löslich als die Laurinsäure und die nachfolgenden Glieder der Fettsäurereihe, und da nun außerdem eine alkoholische Lösung der Ölsäure leichter Laurinsäure, Myristinsäure und Palmitinsäure löst als der Alkohol selbst, so werden die Verhältnisse derartig verwickelt, daß eine Trennung der Laurin-, Myristin- und Palmitinsäure sich mittels Alkohols nicht ausführen läßt, so lange man nicht im-

stande ist, die Ölsäure vollständig aus der Mischung zu beseitigen, was nach den bis jetzt bekannten Methoden -- weder mittels der Bleisalze noch der Lithiumsalze — möglich ist.

Das Ausschütteln der Capryl- und Caprinsäure aus Butterfettsäuremischungen mit Alkohol von bestimmten Stärken ist bereits versucht, aber als Methode später aufgegeben worden, weil die Destillation mit Wasserdampf sich schneller ausführen läßt. Die Versuche werden später erwähnt werden.

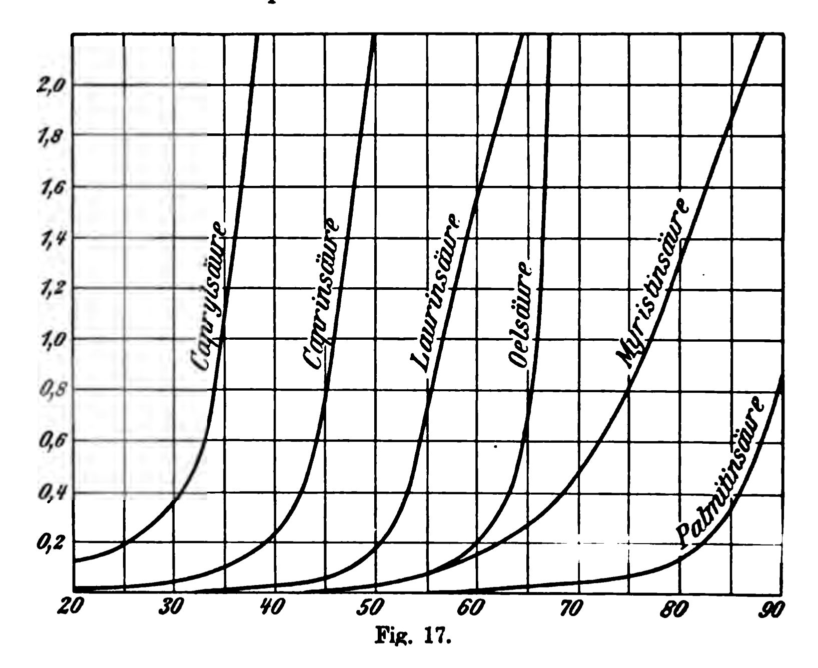


Fig. 17.

II. Bestimmung der Caprylsäure.

In meinen früheren Arbeiten habe ich Methoden oder Änderungen an bekannten Methoden zur Bestimmung von „Caprylsäurezahlen" des Butterfettes, d. h. zur Bestimmung eines Teiles der im Butterfett vorhandenen Caprylsäure, vorgeschlagen.

Solche Zahlen haben ihre Berechtigung bei der vorläufigen Untersuchung von Butter, wo es untunlich sein wird, vollständige Bestimmungen der einzelnen Säuren auszuführen, weil diese Bestimmungen in der Regel langwierig und schwierig sind.

Das Ziel bei der Ausarbeitung von Methoden muß aber doch das sein, die einzelnen Säuren möglichst vollständig und genau bestimmen zu können, indem man erst durch solche Bestimmungen die rechte Übersicht über die natürlichen Schwankungen in der Zusammensetzung des Butterfettes und deren Ursachen bekommen kann.

Die vollständige Bestimmung des Caprylsäuregehaltes läßt sich, wie O. Jensen[1] auch bereits vorgeschlagen hat, so ausführen, daß man mittels Wasserdampfes die Gesamtmenge der Caprylsäure, die mit Wasserdampf ziemlich flüchtig ist, abdestilliert.

Um die Flüchtigkeit der Caprylsäure mit Wasserdampf genauer festzustellen, habe ich Versuche ausgeführt, indem ich Ölsäure und Stearinsäure mit einem bekannten Gehalt an Caprylsäure destillierte.

[1]) Diese Zeitschrift 1905, 10, 280.

Da man die Destillation der Fettsäuren mit Wasserdampf als eine Art Ausschüttelung der Fettsäuren mit Wasserdampf betrachten kann — dies ist jedenfalls zulässig, wenn die Fettsäuren sich nicht in der unter ihnen befindlichen Wasserschicht lösen, und die Caprylsäuremenge, die sich hierin löst, ist eine sehr geringe (0,2 bis 0,3 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge) — so kann man den Verteilungskoeffizienten der Caprylsäure zwischen Wasserdampf und Fettsäure bestimmen.

Nach der früher angegebenen Formel (a) berechnet, findet man für Caprylsäure, in Ölsäure oder Stearinsäure gelöst, den Wert k = 60,0.

Die Destillation wurde in der Weise ausgeführt, daß 100 ccm in der Zeit von 25 Minuten überdestillierten.

Berechnet man hieraus nach der Formel (b), wie viele Destillationen von je 100 ccm man auszuführen hat, um die Caprylsäure aus 5 g Butterfettsäuren auszutreiben, so findet man, wenn man die Maximalmengen der Caprylsäure, die in der Fettsäure übrig bleiben darf, auf 0,1 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge entsprechende Mengen festsetzt, und die in den Butterfettsäuren zu Anfang der Destillation vorhandene Menge als 6,0 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge entsprechend annimmt, für n den Wert 14,23; man muß demnach 1423 ccm abdestillieren. Wird der Anfangsgehalt an Caprylsäure als 4,2 ccm entsprechend angenommen — man hat vor der Destillation etwas Caprylsäure ausgewaschen — so findet man n = 12,99 und man muß demnach 1299 ccm abdestillieren.

Die Flüssigkeitsmenge, die man abdestillieren muß, sollte sich demgemäß nach dem Caprylsäuregehalt des Butterfettes richten. Weil aber gegen Ende der Destillation nur sehr kleine Mengen von Caprylsäure überdestillieren, wird der Fehler nur ein äußerst geringer werden, wenn man bei Verwendung der mit Wasser ausgewaschenen Fettsäuren im allgemeinen z. B. nur 1250 ccm abdestilliert. Übrigens kann man ja auch leicht, wenn man beträchtlich größere Caprylsäuremengen findet, als ich angenommen habe, weitere Destillationen vornehmen und dann aus der Titration des Destillates ersehen, ob nur Caprinsäure oder eine Mischung von Caprylsäure und Caprinsäure überdestilliert ist.

Bei der Bestimmung des Caprylsäuregehaltes muß man nämlich auch die Flüchtigkeit der Caprinsäure berücksichtigen, indem man bei je 100 ccm Destillat 0,2 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge von der ermittelten Laugenmenge abziehen muß. Ferner muß man die Caprylsäuremenge berücksichtigen, die zu Anfang der Destillation, wo die Hauptmenge der Caprylsäure überdestilliert, von den in Wasser unlöslichen flüchtigen Säuren zurückgehalten wird. Diese Caprylsäuremenge läßt sich leicht dadurch bestimmen, daß man nach der Lösung der in Wasser unlöslichen Säuren in frisch destilliertem neutralem Alkohol und der genauen Titration dieser Säuren mittels $^1/_{10}$ N.-Lauge, die alkoholische Seifenlösung auf dem Wasserbade bis zur Trockne verdampft, die Seife in 150 ccm Wasser löst, zur Spaltung der Seife Schwefelsäure zusetzt und diese Säuren aufs neue einer Destillation unterwirft. Im Destillate wird man dann alle in den unlöslichen Säuren enthaltene Caprylsäure + die 0,2 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge entsprechende Caprinsäure haben.

In ähnlicher Weise wird man imstande sein, den Caprylsäuregehalt der nach Polenske gewonnenen Fettsäuren zu ermitteln, wenn sie nicht sehr caprylsäurehaltig sind, z. B. von reinem Cocosfett herrühren; in diesem Falle werden mehrere Destillationen erforderlich sein.

Eine Ausschüttelung der in Wasser unlöslichen Säuren mit Wasser von 80°

wird sicherlich auch genügen, um alle Caprylsäure aus diesen Säuren auszuschütteln; eine solche Ausschüttelung ist aber schwieriger, wenn die Säuren im Kühlrohre, auf dem Filter und in dem Meßkolben verteilt sind.

Eine vollständige Bestimmung der Caprylsäure kann man in der Weise vornehmen, daß man das Butterfett in der üblichen Weise verseift, mittels Schwefelsäure die Fettsäuren abscheidet, diese darauf zweimal mit je 100 ccm Wasser von 80° ausschüttelt und sie erst dann einer Destillation mit Wasserdampf in einem gewöhnlichen Polenske'schen Destillationsapparat, bei dem der Kolben mit einer Zufuhrröhre für Wasserdampf versehen ist, unterwirft; man verfährt hierbei am besten in folgender Weise:

Zuerst werden 250 ccm abdestilliert; die unlöslichen Säuren werden abfiltriert und das Filter mit einer geringen Menge kalten Wassers gewaschen. In dem Filtrat und dem Waschwasser wird die Menge der vorhandenen Säuren durch Titration mit $^{1}/_{10}$ N.-Lauge und der Gehalt an Caprylsäure + Caprinsäure durch Titration mit Silbernitratlösung bestimmt. In den in Wasser unlöslichen Säuren wird die Caprylsäure in der oben angegebenen Weise bestimmt. Darauf wird die Destillation fortgesetzt, bis 1000 ccm Wasser abdestilliert sind.

In diesem Destillat finden sich, wenn das Butterfett nicht viel Cocosfett enthält, nur Caprylsäure und Caprinsäure, und die festen unlöslichen Säuren enthalten keine Caprylsäure mehr. Man braucht demnach nur den Gehalt des Destillates an löslichen Säuren zu bestimmen und von demselben die darin enthaltene Caprinsäuremenge abzuziehen (für je 100 ccm Destillat je 0,2 ccm $^{1}/_{10}$ N.-Lauge)

Die Caprylsäuremenge in den 150 ccm + 2 × 100 ccm Wasser (zur Ausschüttelung verwendet) + 250 ccm Destillat + die in den von den 250 ccm Destillat herrührenden unlöslichen Säuren enthaltene Caprylsäuremenge geben den Gesamtgehalt der 5 g Butterfett an Caprylsäure, ausgedrückt in ccm $^{1}/_{10}$ N.-Lauge an.

Als Beispiele mögen in der nachfolgenden Tabelle I die für 3 Butterfette gefundenen Zahlen angeführt werden:

Tabelle I.

Bezeichnung der Destillationen	Menge der Destillate	Butterfett I		Butterfett II		Butterfett II mit 10 % Cocosfett	
		Capryl- + Caprinsäuregehalt	Caprylsäuregehalt in den unlöslichen Säuren	Capryl- + Caprinsäuregehalt	Caprylsäuregehalt in den unlöslichen Säuren	Capryl- + Caprinsäuregehalt	Caprylsäuregehalt in den unlöslichen Säuren
Erste	250 ccm	} 4,80	0,5	3,7	0,7	4,7	0,9
Zweite	250 „			1,0	—	1,7	—
Dritte	250 „	0,85	—	0,6	—	0,8	—
Vierte	250 „	0,7	—	0,5	—	0,5	—
Fünfte	250 „	0,5	—	0.5	—	0,5	—
Gesamtgehalt der Destillate .		7,35		7,00		9,10	
Caprinsäuregehalt		2,50		2,50		2,50	
Caprylsäuregehalt		4 85		4,50		6,60	
Caprylsäure, mit 150 + 2 × 100 ccm Wasser ausgeschüttelt . . .		1,80		1,80		1.80	
Demnach Caprylsäure-Gehalt	= ccm $^{1}/_{10}$ N.-Lauge in 5 g Butterfett	6,65		6,35		8,40	
	oder Prozent	**1,92**		**1,83**		**2,42**	

Wie bereits oben angegeben wurde, versuchte ich auch, die Caprylsäure in der Weise zu bestimmen, daß ich die Säuren des Butterfettes (in 150 ccm Flüssigkeit ausgeschieden und mit 2 × 100 ccm Wasser ausgeschüttelt) mit Alkohol von bekannter Stärke (in diesem Falle mit solchem vom spez. Gew. 0,925) behandelte, die gewonnenen Auszüge mit Alkali neutralisierte, bis zur Trockne verdampfte und die übrig gebliebene Seife in 110 ccm Wasser löste.

Nach Versetzung der Seifenlösung mit 50 ccm verdünnter Schwefelsäure wurden die ausgeschiedenen Fettsäuren einer Destillation in gewöhnlicher Weise unterworfen. In dem Filtrate und in den unlöslichen flüchtigen Säuren wurde die Caprylsäure in der oben erwähnten Weise bestimmt.

Die Butterfettsäuren aus 5 g Butterfett wurden viermal mit je 100 ccm des Alkohols von vorstehender Stärke (der selbstverständlich frisch destilliert und neutral war) ausgeschüttelt, und die 4 Auszüge wurden zugleich behandelt. Um alle Caprylsäure auszutreiben, wurde zweimal destilliert, und die unlöslichen flüchtigen Säuren aus der ersten Destillation wurden noch zweimal destilliert.

Die Befunde für die obigen 3 Butterfette sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle II.

Nähere Bezeichnung			Butterfett I	Butterfett II	Butterfett II mit 10 % Cocosfett
Capryl- + Caprinsäure-Gehalt in ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge	im ersten Destillat		3,4	3,3	4,3
	„ zweiten Destillat		0,5	0,5	0,6
	in den unlöslichen Fettsäuren vom ersten Destillate	Erste Destillation	1,3	1,2	2,2
		Zweite „	0,5	0.5	0,6
	Gesamtgehalt an Capryl- + Caprinsäure		5,7	5,5	7,6
Caprinsäure in 4 Destillaten von je 100 ccm			0,8	0,8	0,8
demnach Caprylsäuregehalt in den 4 Destillaten			4,9	4,7	6,8
Caprylsäure, mit 150 + 2 × 100 ccm Wasser ausgeschüttelt			1,8	1,8	1,8
Demnach Caprylsäuregehalt	= ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge in 5 g Butterfett		6,7	6,5	8,6
	oder Prozent		1,93	1,87	2,48

Dieses Verfahren liefert, wie man sieht, dieselben Ergebnisse wie die Dampfdestillation; es ist aber wohl als umständlicher zu bezeichnen.

Bei der Berechnung der von mir früher vorgeschlagenen Caprylsäurezahlen sollte eigentlich auch die etwa vorhandene Caprinsäure berücksichtigt werden; da aber der sich ergebende Fehler ein konstanter ist, und die Zahlen einen nicht genauer berechneten Teil der ganzen vorhandenen Caprylsäuremenge angeben, darf eine solche Berücksichtigung wohl als unnötig angesehen werden.

III. Bestimmung der Caprin-, Laurin- und Myristinsäure.

Ein genaues Verfahren zur Bestimmung der Caprinsäure in den Butterfettsäuren ist bis jetzt noch nicht bekannt. Man war, bis W. Arnold in seiner vorzüglichen Arbeit „Beiträge zum Ausbau der Chemie der Speisefette“ [1]) das Gegenteil bewies, zu

[1]) Diese Zeitschrift 1907, 14, 147.

der Annahme geneigt, dass die flüchtigen, in Wasser unlöslichen Säuren, die bei der Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl übergehen, ausschliesslich oder doch größtenteils aus Caprinsäure beständen, und da die Verfahren, nach denen man bisher den Caprinsäuregehalt in Butter bestimmt hat, auf dieser Annahme fußten, so dürfen sie mindestens als sehr ungenau bezeichnet werden. Es wird deshalb von Interesse sein, die Möglichkeit der Ausarbeitung einer Methode zur genauen Bestimmung des Caprinsäuregehaltes in Butter näher zu prüfen.

W. Arnold hat, wie gesagt, durch die Destillation kleiner Fettsäuremengen und die Bestimmung des Molekulargewichtes der bei diesen Destillationen gewonnenen flüchtigen, in Wasser unlöslichen Säuren den Beweis geführt, daß diese Säuren nicht hauptsächlich aus Caprinsäure bestehen, sondern eine Mischung von Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin- und Palmitinsäure sind.

Um dieser Frage auf den Grund zu gehen, habe ich zunächst die Flüchtigkeit der einzelnen reinen Fettsäuren und die ihrer Mischungen mit Wasserdampf bestimmt. Die Bestimmung der flüchtigen, in Wasser unlöslichen Säuren hat in den letzten Jahren, seitdem Polenske darauf sein Verfahren zum Nachweise von Cocosfett in Butterfett gründete, bei der Butteranalyse eine große Rolle gespielt.

Nach der Polenske'schen Methode wird die Bestimmung in 5 g Butterfett vorgenommen, indem das Fett in gewöhnlicher Weise mit Glycerin-Natronlauge verseift wird. Die Seife wird in 100 ccm Wasser gelöst, mit 50 ccm verdünnter Schwefelsäure gespalten und danach, unter Verwendung von Kolben und Kühlapparaten von genau bestimmten Abmessungen und einer bestimmten Menge Bimssteinpulver in der Weise der Destillation unterworfen, daß 110 ccm abdestilliert werden. Die Anzahl ccm $^{1}/_{10}$ N.-Lauge, die zur Neutralisation der hierbei überdestillierten, in Wasser unlöslichen Säuren erforderlich ist, bildet bekanntlich die Polenske'sche Zahl.

Diese Methode ist sehr geeignet zur vorläufigen Untersuchung des Butterfettes, da sich die Bestimmung der Polenske'schen Zahl in einfacher Weise mit der der Reichert-Meißl'schen Zahl verbinden läßt. Es könnte naheliegend erscheinen, daß ich mich auch bei den Untersuchungen über die Flüchtigkeit der reinen Fettsäuren der Polenske'schen Methode bedient hätte, allein dies erschien mir nur hinsichtlich der Destillationsanordnung (Kolben, Kühlröhre u. s. w.) zweckmäßig, indem vom wissenschaftlichen Standpunkte gegen die Polenske'sche Methode einzuwenden ist, daß die Destillation — wie dies bei der gleichzeitigen Bestimmung mit der Reichert-Meißl'schen Zahl selbstverständlich nicht anders möglich ist — nicht bei konstanter Temperatur erfolgt, indem die Destillationstemperatur, die zu Anfang der Destillation gewöhnlich $102,5^{0}$ beträgt, am Schlusse derselben infolge zunehmender Konzentration der glycerin- und natriumsulfathaltigen wässerigen Flüssigkeit auf 108 bis 110^{0} steigt. Eine solche zunehmende Destillationstemperatur hielt ich bei den beabsichtigten Versuchen nicht für günstig, sondern ich zog eine konstante Destillationstemperatur vor.

Da man nun nach den oben beschriebenen Versuchen imstande ist, durch Ausschüttelung mit warmem Wasser aus den Butterfettsäuren Fettsäuren zu gewinnen, aus denen keine flüchtigen, in Wasser unlöslichen Säuren ausgewaschen sind, so ist es auch nicht mehr notwendig, die Destillation sogleich nach der Verseifung vorzunehmen; es wird aber, wie früher bereits hervorgehoben wurde, bei der vollständigen Untersuchung der Fettsäuren vorteilhaft sein, mit den ausgewaschenen Säuren zu arbeiten. Hieraus folgt dann wieder, daß man die Destillation am besten in der

Weise ausführt, daß man in den Kolben außer den Fettsäuren (und dem erforderlichen Bimssteinpulver) nur Wasser bringt; versetzt man dann in einem 300 ccm-Kolben eine bestimmte Fettsäuremenge mit 250 ccm Wasser und destilliert 100 ccm ab, so wird die Temperatur während der ganzen Destillation (innerhalb $^1/_2{}^0$) konstant bleiben Man erreicht dann damit auch, daß die gefundenen Verhältnisse direkt auf die Destillation mit Wasserdampf übertragen werden können.

Die Versuche wurden daher in folgender Weise ausgeführt:

1 g Fettsäuren wurden in dem von Polenske beschriebenen Apparat unter Zugabe von 250 ccm Wasser und 1,0 g Bimssteinpulver der Destillation unterworfen und innerhalb 25 Minuten wurden 100 ccm Flüssigkeit abdestilliert. Die flüchtigen, unlöslichen, festen Säuren wurden in neutralem Alkohol gelöst und unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator mit $^1/_{10}$ N.-Alkalilauge titriert.

Die Flüchtigkeit der Säuren wurde sowohl für die einzelnen reinen Säuren im ungemischten Zustande als auch in Mischung mit verschiedenen Mengen von Ölsäure bestimmt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der graphischen Tafel Fig. 18 dargestellt, in der die Abszisse den prozentualen Gehalt der Ölsäure an den einzelnen Säuren und die Ordinate die Säuremenge, als ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge ausgedrückt, angibt, die mit der 100 ccm Wasser entsprechenden Menge Wasserdampf übergeht.

Wie man aus dieser Tafel ersieht, ist diese Menge der überdestillierten Säuren proportional dem Gehalt der Ölsäure an diesen Säuren, und die Kurven sind in den einzelnen Fällen bestimmt durch die Gleichungen:

$y = x \times 0{,}244 + 0{,}20$ für Caprinsäure
$y = x \times 0{,}060 + 0{,}20$ „ Laurinsäure
$y = x \times 0{,}016 + 0{,}20$ „ Myristinsäure
$y = x \times 0{,}001 + 0{,}20$ „ Palmitinsäure

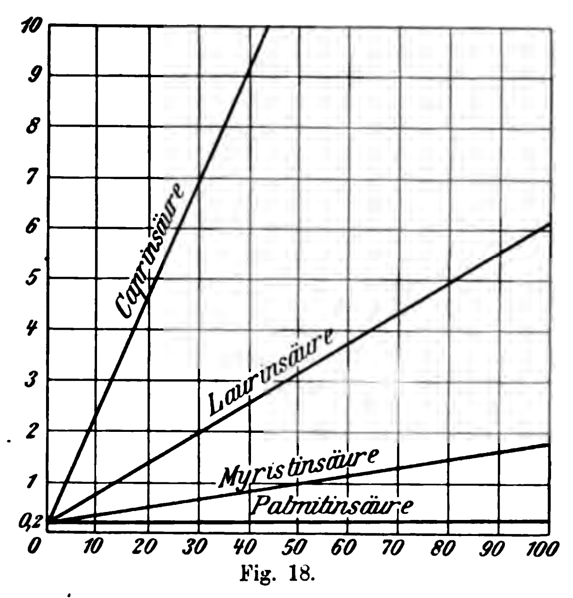


Fig. 18.

Will man nun die Verhältnisse bei der Destillation der Fettsäuremischungen, die man bei Butterfett findet, mit Wasserdampf genauer studieren, so kann man ebenso wie bei der Caprylsäurebestimmung davon ausgehen, daß die Destillation nichts anderes als eine Ausschüttelung mit Wasserdampf ist. Bei der Caprylsäurebestimmung erwähnte ich nur die eine Regel für die Verteilung eines Stoffes unter zwei nicht mischbare Flüssigkeiten (oder hier unter Dampf und Flüssigkeit), nämlich daß der Verteilungskoeffizient (bei konstanter Temperatur) konstant ist. Es gibt aber noch eine zweite Regel, die besagt, daß sich bei Gegenwart mehrerer gelöster Stoffe jeder einzelne so verteilt, als ob die anderen nicht vorhanden wären.

Wendet man dieses letztere Gesetz auf die Destillation der hier erwähnten Fettsäuren an, so kann man die Palmitinsäure und die Ölsäure als Lösungsmittel der

anderen Säuren betrachten und hat demnach durch die Destillation einer Lösung von Caprin-, Laurin- und Myristinsäure in Palmitin- und Ölsäure eine Mischung der verschiedenen Säuren überdestilliert, deren Menge der Summe der Säuremengen entspricht die überdestillieren würden, wenn man die einzelnen Säuren (in derselben Prozentmenge in Palmitin- und Ölsäure gelöst) je für sich destillierte, vermehrt um die Menge von Palmitin- und Ölsäure, die mit der verbrauchten Wasserdampfmenge flüchtig ist.

Dies trifft in der Tat auch zu. In den oben angeführten Gleichungen ist die Flüchtigkeit der einzelnen Säuren bestimmt, wenn diese Säuren in Ölsäure gelöst sind, während man hier mit der Flüchtigkeit der Säuren, welche in Palmitinsäure und Ölsäure gelöst sind, rechnen sollte. Bei der Caprin- und der Laurinsäure kann man im voraus davon ausgehen, daß dieser Unterschied ohne Bedeutung ist. Bei der Myristinsäure, deren Flüchtigkeit sehr gering ist, war es dagegen nicht sicher, daß die Einwirkung der Palmitinsäure ohne Bedeutung sein würde, und ich bestimmte deshalb die Flüchtigkeitskurven für die in verschiedenen Mischungen von Palmitin- und Ölsäure gelöste Myristinsäure. Es ergab sich, daß die Kurven immer geradlinig sind, und daß die Änderung in der Richtung der Linien nur dadurch verursacht ist, daß der Anfangspunkt der Kurve ($x = 0$) wegen der Gegenwart der Palmitinsäure geändert wurde. Diese Änderung ist aber, wie sich berechnen läßt, so gering, daß man sie im allgemeinen unberücksichtigt lassen und (auch bei späteren Berechnungen) mit der Kurve der vorstehenden Tafel Fig. 18 rechnen kann.

Ich untersuchte darauf einige Fettsäuremischungen von bekannter Zusammensetzung, um die Richtigkeit des Vorgebrachten nachzuprüfen. Diese Fettsäuremischungen hatten folgende Zusammensetzung:

	I	II	III	IV
Laurinsäure . .	20 %	20 %	35 %	45 %
Myristinsäure .	40 „	50 „	25 „	25 „
Palmitinsäure .	10 „	10 „	10 „	10 „
Ölsäure . . .	30 „	20 „	30 „	20 „

Je 1 g dieser Fettsäuremischungen wurde dann in der Weise der Destillation unterworfen, daß, wie früher 100 ccm Flüssigkeit abdestilliert wurden. Die für die Neutralisation der überdestillierten Säuren berechnete Alkalimenge stellte sich dabei zu der tatsächlich gefundenen wie folgt:

Mischung	Berechnete ccm $^{1}/_{10}$ N.-Lauge	Verbrauchte ccm $^{1}/_{10}$ N.-Alkali
I	1,20 + 0,64 + 0,20 = 2,04 ccm	2,02 ccm
II	1,20 + 0,80 + 0,20 = 2,20 „	2,22 „
III	2,10 + 0,40 + 0,20 = 2,70 „	2,64 „
IV	2,70 + 0,40 + 0,20 = 3,30 „	3,30 „

Die praktisch gefundenen Säuremengen entsprechen demnach genau den theoretisch berechneten.

Berücksichtigt man nun, daß die Menge Caprin-, Laurin- und Myristinsäure, die abdestilliert wird, immer in einem bestimmten Verhältnis zu der in der Fettsäuremischung vorhandenen Menge steht, so liegt die Möglichkeit vor, eine Methode zur Bestimmung der Caprinsäure in den Fettsäuremischungen, die hier in Frage kommen, zu konstruieren.

Die Caprinsäure ist so viel flüchtiger als die Laurinsäure, — auf die wirkliche Flüchtigkeit werde ich später zurückkommen — daß es möglich ist, die Caprinsäure beträchtlich schneller abzudestillieren als die Laurinsäure und die Myristinsäure. Wiederholt man die Destillation einer gegebenen Menge Fettsäure so lange, bis alle Caprinsäure ausgetrieben ist, was sich dadurch erkennen läßt, daß das letzte Destillat keine gelöste Säure mehr enthält, so wird man demnach schließlich eine Säuremenge überdestilliert haben, die nur von der in der Fettsäuremischung zurückbleibenden Menge von Laurin- und Myristinsäure abhängt.

Kann man nun die in der Fettsäuremischung oder dem entsprechenden Destillate befindliche Myristinsäuremenge bestimmen, so kennt man — durch Berechnungen, die ich später erwähnen werde — den Laurinsäuregehalt der Fettsäuremischung und des Destillates und dadurch zugleich den Caprinsäuregehalt der Fettsäuremischung.

Es gibt nun aber keine leicht ausführbare und genaue Methode zur Bestimmung des Myristinsäuregehaltes einer Fettsäuremischung, und man muß sich deshalb stets der Destillation der Fettsäuren bedienen; es hat sich gezeigt, daß man durch wiederholte Destillation der Fettsäuren, nachdem die Caprinsäure abdestilliert ist, alle oder — was genügt — die Hauptmenge der Laurinsäure abdestillieren kann.

Schließlich ist dann die Menge der unlöslichen flüchtigen Säuren von der in der Fettsäuremischung zurückgebliebenen Myristinsäuremenge abhängig.

Aus der Myristinsäuremenge, die man zu diesem Zeitpunkte findet, kann man dann den Myristinsäuregehalt in der ursprünglichen Fettsäuremischung, im ersten Destillate und in irgend einem der anderen Destillate berechnen.

Ehe ich diese Bestimmung des Laurinsäure- und Myristinsäuregehaltes und dadurch des Caprinsäuregehaltes in Butterfettsäuren bespreche, wird es zunächst notwendig sein, die Berechnungen genauer zu betrachten, die man bei diesen Bestimmungen vornehmen muß, und die Anzahl von Destillationen zu bestimmen, die erforderlich sind, um die Caprin- und danach die Laurinsäure abzudestillieren.

Durch die Bestimmung der Flüchtigkeit der Fettsäuren wurde gefunden, daß die Flüchtigkeitskurven durch die Gleichungen:

Caprinsäure	Laurinsäure	Myristinsäure
$y = 0{,}224\,x + 0{,}2$	$y = 0{,}06\,x + 0{,}2$	$y = 0{,}016\,x + 0{,}2$

bestimmt waren, wenn die Menge der Säuren als ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge, oder durch die Gleichungen

$\frac{y}{x} = 0{,}42,$	$\frac{y}{x} = 0{,}12;$	$\frac{y}{x} = 0{,}0365,$

wenn die Säuremenge in Gramm angegeben wird, und man von der Einwirkung der Ölsäure absieht, indem diese Einwirkung bei den in Rede stehenden, wenig variierenden Prozentmengen von Säure als konstant anzusehen ist.

Hat man nun in 1 g Fettsäuremischung einen Gehalt von a g einer dieser Säuren, deren Flüchtigkeit durch die Gleichung $\frac{y}{x} = r$ (r = Gramm) bestimmt ist, so wird man demnach, wenn man die Fettsäuremischung einer Destillation unterwirft, und 100 ccm abdestilliert, eine Säuremenge von $a \cdot r$ Gramm überdestilliert haben, und in der rückständigen Fettsäuremischung werden $a - ar = a(1 - r)$ Gramm Säure zurückgeblieben sein. Bei der zweiten Destillation werden $ar(1 - r)$ Gramm überdestillieren und $a(1 - r)^2$ Gramm zurückbleiben; bei der n^{ten} Destillation werden sonach $ar(1 - r)^{n-1}$ Gramm überdestillieren und $a(1 - r)^n$ Gramm zurückbleiben.

Man wird sonach, wenn man den Gehalt an einer bestimmten Fettsäure in einem Destillate kennt, dessen Nummer in der Reihe von Destillationen bekannt ist, den Gehalt an derselben Säure im Destillate und in der Fettsäuremischung zu jedem Zeitpunkte feststellen können.

Da nun der Fettsäuregehalt einer bestimmten Säure immer um einen bestimmten Quotienten abnimmt oder — bei Zurückrechnen — zunimmt, so bilden die Mengen der überdestillierten Säuren in einer Reihe von Destillationen eine Quotientreihe, und die Summe (s) der Mengen der in einer Reihe von Destillaten überdestillierten Säuren ist also bestimmt durch die Gleichungen:

$$s = b\,\frac{1-(1-r)^n}{1-r} \text{ oder } s = bn\,\frac{\frac{1}{(1-r)^n}-1}{\left(\frac{1}{1-r}\right)-1},$$

in denen b den Säuregehalt des ersten Destillates, bn den Säuregehalt des n^{ten} Destillates, in Gramm oder ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge ausgedrückt, je nachdem man die Summe in Gramm oder ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge ausgedrückt wünscht, angibt.

Man wird demnach, wenn man den Gehalt des n^{ten} Destillates an einer bestimmten Säure kennt, die Summe der in n Destillaten abdestillierten Säuremengen berechnen können.

Ferner kann man aus dem gefundenen Verhältnis zwischen der Säuremenge im Destillate und der in der rückständigen Fettsäuremischung den Verteilungskoeffizient (k) der Fettsäuren bei Wasserdampf und Fettsäure berechnen, indem dieser bei 1 g Fettsäuremischungen und der 100 ccm Wasser entsprechenden Menge Wasserdampf beträgt:

$$k = \frac{100\,a\,(1-r)}{ar} = \frac{100\,(1-r)}{r} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (c)$$

oder bei 1 Gramm Fettsäure und der m ccm Wasser entsprechenden Menge Wasserdampf:

$$k = \frac{m\,(1-r)}{l\,r} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (d)$$

Hieraus kann man noch r bei anderen Fettmengen als $l = 1$ berechnen, wobei sich ergibt:

$$r = \frac{m}{kl + m.} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (e)$$

Hat man also einmal die Flüchtigkeit einer Fettsäure mit Wasserdampf bei Anwendung von 1 g Fettsäuremischung bestimmt, sodaß man das Verhältnis zwischen der Säuremenge, die unter gegebenen Destillationsverhältnissen überdestilliert, und der in der zu destillierenden Fettsäuremischung gegenwärtigen Säuremenge kennt, so kann man das Verhältnis bei irgend einer sonstigen Fettsäuremenge berechnen.

Die Anzahl von Destillationen, die man vornehmen muß, um aus einer Fettsäuremischung eine gegebene Fettsäure abzudestillieren, läßt sich berechnen, wenn man den Verteilungskoeffizienten der Fettsäure zwischen Wasserdampf und Fettsäuremischung kennt, indem man nach der früher erwähnten Formel (b)

$$x_n = x_0 \left(\frac{kl}{m + kl}\right)^n$$

n berechnen kann. n ist hier auch abhängig von der Säuremenge (x_0), die man abdestillieren soll, der Säuremenge (x_n), die nach der Destillation zurückbleiben darf, und der Fettsäuremenge (l), die zu destillieren ist, indem m hier wieder = 100 gesetzt wird.

Die Verteilungskoeffizienten (k) sind, nach der Formel (c) in dieser Weise berechnet, folgende:

	k =
für Caprinsäure . .	144
Laurinsäure . .	730
Myristinsäure .	2640

Betrachten wir erst die Caprinsäure, so muß die Maximalmenge, die nach der Destillation zurück bleiben darf, auf so viel, als 0,1 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge entspricht, angesetzt werden, und man wird dann, wenn man die in 1 g Butterfett vorhandene Caprinsäuremenge auf so viel, als 2,0 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge entspricht, ansetzt — was sicherlich als ein normaler Gehalt anzusehen ist — ersehen, daß die Zahl der erforderlichen Destillationen beträgt:

bei Verwendung von	1 g	2 g	3 g	4 g	5 g Fettsäuren
Destillationen . . .	5,68	12,38	19,66	27,32	35,41

oder daß man bei ununterbrochener Destillation, indem man Destillation mit Wasserdampf benutzt, ohne die Destillationszeit zu verändern bezw. 568, 1238, 1966 u. s. w. ccm abdestillieren muß.

Die Maximalmenge von Laurinsäure, die nach der Destillation zurückbleiben darf, ist teils auf 0,001 g teils auf 0,0025 g angesetzt worden — bei weiterer Destillation von 100 ccm destilliert dann so viel Laurinsäure über, als 0,006 bezw. 0,015 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge entspricht — und die vorhandene Laurinsäuremenge ist von 5—20 % variierend angesetzt. Man findet dann:

a) bei 1 g Fettsäuremischung

Gehalt an Laurinsäure:	5 %	10 %	15 %	20 %
Wenn zurückbleiben darf:	Anzahl der erforderlichen Destillationen			
0,0010 g Laurinsäure	30,47	35,87	39,02	41,27
0,0025 g Laurinsäure	23,35	28,73	31,89	34,13

b) bei 0,5 g Fettsäuremischung.

0,0010 g Laurinsäure	13,24	16,16	17,83	19,02
0,0025 g Laurinsäure	9,47	12,38	14,04	15,23

Setzt man die Maximalmenge von Myristinsäure, die nach der Destillation zurückbleiben darf, zu 0,001 g an, so berechnen sich für die Anzahl der Destillationen für 0,5 g Fettsäuremischung mit einem Gehalt von 10 und 30 % Myristinsäure folgende Werte:

	Für 0,5 g Fettsäuremischung	
Gehalt der Mischung an Myristinsäure .	10 %	30 %
Erforderliche Anzahl von Destillationen	54,16	59,77

Hieraus ist zu ersehen, daß die Caprinsäure sich leicht abdestillieren läßt, indem man beim Arbeiten mit 1 g Fettsäure die Caprinsäure im allgemeinen abdestilliert haben wird, nachdem 600 ccm Wasser abdestilliert sind.

Die Laurinsäure läßt sich schwieriger abdestillieren; man wird sie aber im allgemeinen ziemlich leicht aus 0,5 g Fettsäuremischung durch Destillieren von 900 bis 1500 ccm Wasser abdestillieren können.

Die Myristinsäure läßt sich auch aus 0,5 g nur sehr langsam abdestillieren.

Da sich nun gezeigt hat, daß man die Laurinsäure abdestillieren kann, und man demnach imstande ist, die Myristinsäure durch eine Destillation zu ermitteln, bei der die Menge der flüchtigen, unlöslichen Säuren nur durch die Myristinsäure beeinflußt wird, so wird es, da man bei einer solchen Destillation 0,5 g Fettsäure verwenden soll, notwendig sein, das Verhältnis $\frac{y}{x}$(r) bei 0,5 g Fettsäuremischung zu berechnen — wobei ich zugleich auch das Verhältnis bei einigen anderen Mengen von Fettsäuremischung anführe.

Für die Laurinsäure wurde gefunden:

	bei 0,5 g	1 g	2 g	3 g	4 g	5 g Fettsäuremischung
$\frac{y}{x}$ =	0,108	0,060	0,032	0,0219	0,0165	0,0133 bei y = ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge
	0,215	0,120	0,064	0,0437	0,0330	0,0266 bei y = Gramm

Für die Myristinsäure wurde gefunden:

$\frac{y}{x}$ =	0,0320	0,0160	0,0080	0,0050	0,0040	0,0030 bei y = ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge
	0,0730	0,0365	0,0185	0,0122	0,0090	0,0070 bei y = Gramm

Man ersieht hieraus, daß die Myristinsäuremenge, die bei derselben Fettsäuremischung zugleich mit der 100 ccm Wasser entsprechenden Menge von Wasserdampf abdestilliert wird, sehr nahe die gleiche ist, ob man 0,5 g oder 5 g der Fettsäuremischung verwendet, und sonach nur von dem Prozentgehalt abhängt, während die Laurinsäuremenge, die aus derselben Fettsäuremischung abdestilliert wird, je nach der angewendeten Menge von Fettsäuremischung eine verschiedene ist.

Die Säuremenge, die abdestilliert wird, ist dagegen im Verhältnis zu der Säuremenge, die vorhanden ist, bei 0,5 g beträchtlich größer als bei 5 g angewendeter Fettsäuremischung.

Dieser Umstand spielt auch eine wesentliche Rolle, da ich bisher davon ausgegangen bin, daß die Fettsäuremenge, die der Destillation unterworfen wurde, unverändert blieb. Während der Destillation wird aber stets Fettsäure abdestilliert, ohne daß die überdestillierte Menge ersetzt wird, und man sollte demnach allmählich mit anderen Werten für r und k rechnen.

Bei der Destillation von 1 g Fettsäure, bei der man die Destillation nur 6-mal wiederholt, ist indessen die Verminderung der Fettsäuremenge so gering, daß man davon absehen und mit dem Werte für 1 g rechnen darf; bei der Destillation von 0,5 g dagegen, wo man die Destillation bis zu 15-mal wiederholt, ist die Verminderung der Fettsäurenmenge, bei der Gegenwart größerer Mengen von Laurinsäure, freilich ziemlich groß, aber die beiden Umstände, daß die Fettsäuremenge vermindert wird, und daß die Myristinsäuremenge, die danach abdestilliert wird, im Verhältnis zu der noch vorhandenen Menge größer wird, werden sich gegenseitig im Gleichgewicht halten, sodaß der prozentuale Gehalt der Fettsäurenmischung an Myristinsäure ebenso unverändert bleibt, wie wenn man mit konstanten Fettsäuremengen destilliert. Jedoch ist dieses Gleichgewicht nur ein annäherndes, sodaß man nur bei einem Laurinsäuregehalt von weniger als 20 % darauf rechnen darf.

Betrachtet man nun die Bestimmung der Caprinsäure, so kann diese in folgender Weise erfolgen:

Man arbeitet mit Butterfettsäuren, die durch Verseifung und Abspaltung mit Schwefelsäure und Ausschüttelung mit warmem Wasser in gewöhnlicher Weise hergestellt sind. Man behandelt zwei Portionen, eine von 1 g und eine von 0,5 g Fettsäuren.

Die Fettsäuren werden einer Destillation in dem Polenske'schen Apparate unterworfen, indem man sie teils ohne, teils mit Wasserdampf destilliert. Ohne Wasserdampf destilliert man, wenn man nur 100 ccm abdestillieren will, indem man dann die Fettsäuren mit 250 ccm Wasser und 1 g Bimssteinpulver versetzt und in der Zeit von 25 Minuten 100 ccm abdestilliert. Mit Wasserdampf destilliert man, wenn man eine größere Menge als 100 ccm abdestillieren will. Die Destillation erfolgt dann, nach Zugabe von 250 ccm Wasser und 1 g Bimssteinpulver, in der Weise, daß man auch nur 100 ccm in der Zeit von 25 Minuten abdestilliert und die Dampfzufuhr so stark werden läßt, daß die Wassermenge im Kolben ungefähr dieselbe bleibt und jedenfalls nicht kleiner als 150 ccm wird.

Nach jeder Destillation werden die flüchtigen, in Wasser unlöslichen Säuren abfiltriert und nach Lösung in neutralem Alkohol unter Verwendung von $^1/_{50}$ N.-Lauge mit Rosolsäure als Indikator, zugleich mit den im Kühlapparate selbst befindlichen Säuren titriert (die in der Verbindungsröhre zwischen Kolben und Kühlröhre vorhandenen Fettsäuren werden nicht mitgenommen). Die unten angeführten Zahlen sind mittels $^1/_{50}$ N.-Lauge bestimmt aber als $^1/_{10}$ N.-Lauge angegeben.

Die in Wasser löslichen Säuren werden unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator bestimmt.

Die erwähnte Menge von 1 g Fettsäuren wird einer Destillation unterworfen, bei der abdestilliert werden:

1. 100 ccm Destillat
2. 500 „ „
3. 100 „ „

Die 0,5 g Fettsäuren werden einer Destillation unterworfen, bei der abdestilliert werden:

1. 1000—1500 ccm Destillat
2. 100 „ „

Im ersteren Falle wird mit Rücksicht auf die Caprylsäure eine Teilung in drei Destillate vorgenommen. Nach dem Ausschütteln mit Wasser findet sich noch der größte Teil der Caprylsäure in der Fettsäuremischung. Da die in 1 g enthaltene Menge nicht groß ist, und die Flüchtigkeit der Caprylsäure, die in 1 g Fettsäure gelöst ist, auch größer ist als die der in 5 g Fettsäure gelösten Caprylsäure, so wird die Caprylsäure hauptsächlich in die ersten 100 ccm Destillat übergehen. Während man nun bei den nachfolgenden Destillaten von der Caprylsäure absehen kann, so daß in den Destillaten sich in gelöstem Zustande nur Caprinsäure findet und in den unlöslichen Säuren auch keine Caprylsäure mehr vorhanden ist, findet sich sonach in den ersten 100 ccm Destillat Caprylsäure sowohl im gelösten Zustande als auch in den unlöslichen Säuren. Was die löslichen Säuren betrifft, so ist anzunehmen, daß sich in den 100 ccm so viel Caprinsäure gelöst findet, als sich in 100 ccm Wasser

überhaupt lösen kann, und der Gehalt kann also immer auf so viel, als 0,2 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge entspricht, angenommen werden.

In den unlöslichen flüchtigen Säuren wird der Caprylsäuregehalt, wie unter Caprylsäure erwähnt, festgestellt, indem man die Destillation wiederholt, wenn die Säuren nach Lösung in frisch destilliertem neutralem Alkohol, Titration und Verdampfung der Seifenlösung mittels Schwefelsäure wieder freigemacht sind. Die gefundene Caprylsäuremenge wird von der zuerst gefundenen Menge an unlöslichen Säuren abgezogen.

Durch die Destillation von 1 g Fettsäuren bestimmt man:

1. die Summe der Mengen von Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Ölsäure, die in 700 ccm Destillat abdestilliert sind, $= a$;

2. den Gehalt des letzten (3.) Destillates zu 100 ccm an Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Ölsäure $= b$.

Durch die Destillation von 0,5 g Fettsäuren bestimmt man:

1. den Gehalt des letzten (2.) Destillates zu 100 ccm an Myristin-, Palmitin- und Ölsäure $= c_n$.

Kennt man den Gehalt an Myristin-, Palmitin- und Ölsäure c_n im letzten Destillate von 0,5 g Fettsäure, so kann man auf Grund der früher angegebenen Berechnungen den Gehalt an Myristin-, Palmitin- und Ölsäure c_1 berechnen, den man finden würde, wenn man erst 100 ccm Destillat von den 0,5 g Fettsäure abdestillierte; derselbe würde sein:

$$c_1 = \frac{c_n - 0{,}20}{0{,}927^{n-1}} + 0{,}20$$

wobei n die gesamte destillierte Anzahl $\frac{\text{ccm}}{100}$ angibt.

c_1 entspricht nun, da die Menge von Myristin-, Palmitin- und Ölsäure, die durch Behandlung von 0,5 g Fettsäuren mit der 100 ccm Wasser entsprechenden Menge von Wasserdampf überdestilliert, die gleiche ist wie die, welche durch Behandlung von 1 g Fettsäure mit derselben Wasserdampfmenge abdestilliert wird, dem Gehalt an Myristin-, Palmitin- und Ölsäure im ersten Destillate von 1 g Fettsäuren (C_1), im 7. Destillate findet sich dann eine Fettsäuremenge:

$$C_7 = (C_1 - 0.20) \times 0{,}9635^6 + 0{,}20.$$

Ist nun der Gehalt an Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Ölsäure im 7. Destillate von 1 g Fettsäure $= b$, so ist der Laurinsäuregehalt (L):

$$L_7 = b - C_7.$$

Die Summe der Mengen von Myristin-, Palmitin- und Ölsäure im 7. Destillate ist nun:

$$s_1 = (C_1 - 0{,}20)\frac{1 - 0{,}9635^7}{1 - 0{,}9635} + 7 \times 0{,}20.$$

Die Summe der Laurinsäuremengen in sieben Destillaten ist dann:

$$s_2 = L_7 \times \frac{\frac{1}{0{,}88^7} - 1}{\frac{1}{0{,}88} - 1}$$

und es beträgt sonach der Caprinsäuregehalt

$$[a - (s_1 + s_2) + 0{,}1] \times 0.172 \text{ g},$$

wobei man zu der Menge von Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Ölsäure = a, die man in 700 ccm Destillat fand, die 0,1 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge entsprechende Caprinsäuremenge addieren muß, da sich noch in der Fettsäuremischung eine so große Menge findet, die nicht abdestilliert ist.

Was nun die Anzahl von Destillationen betrifft, die man vornehmen muß, so ist diese bei 1 g Fettsäuren hier zu 7 angesetzt; dies wird vermutlich bei gewöhnlichem Butterfett genügen; man wird aber andererseits bei besonders caprinsäurereichem Butterfett genötigt sein können, mehr Destillationen vorzunehmen. Ob dies notwendig ist, wird sich aus dem Caprinsäuregehalt des letzten Destillates (100 ccm) ergeben; ist dessen Gehalt an Fettsäuren größer, als 0,04 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge entspricht, so muß die Destillation fortgesetzt werden, bis diese Grenze erreicht ist.

Bei der Destillation von 0,5 g Fettsäuren ist die Größe des ersten Destillates auf 1000—1500 ccm angegeben.

Man kann in folgender Weise hier ungefähr bestimmen, wie viel man abdestillieren muß:

Durch die letzte Destillation von 100 ccm bei der Destillation von 1 g Fettsäuren wird eine Zahl für den Gehalt an Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Ölsäure (b) gefunden, aus welcher man, nachdem man durch Destillation von 0,5 g Fettsäuren den Myristin-, Palmitin- und Ölsäuregehalt festgestellt hat, den Laurinsäuregehalt berechnet. Setzt man statt dieser letzteren Zahl eine Konstante für den Gehalt an Myristin-Palmitin- und Ölsäure ein, so kann man den Laurinsäuregehalt annähernd berechnen. Nimmt man nämlich an, daß die Myristinsäuremenge in Butterfettsäurenmischungen von 10—30 % schwanken kann, so wird die im ersten Destillate von 100 ccm vorhandene Menge von Myristin-, Palmitin- und Ölsäure bei Destillation von 1 g Fettsäure von 0,36 bis 0,68 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge entsprechend und die Menge im 7. Destillate von 0,33 bis 0,58 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge entsprechend schwanken.

Verwendet man dann eine Kontsante für die Menge von Myristin-, Palmitin- und Ölsäure im 7. Destillate = 0,455 (ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge), so wird man im ungünstigsten Falle bei der Bestimmung der Laurinsäuremenge im 7. Destillate von 1 g Fettsäuremischung einen Fehler von ± 0,125 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge haben, was einem Fehler von ± 4,5 % Laurinsäure in der ursprünglichen Fettsäuremischung entspricht.

Da dieser Fehler recht beträchtlich ist, wird man gewöhnlich, um sicher zu sein und da eine fortgesetzte Destillation niemals schaden wird, deshalb genötigt sein, eine Konstante = 0,33 zu benutzen.

Hat man dann den Laurinsäuregehalt in der Fettsäuremischung berechnet (siehe unten), so wird nach der Formel (c) die Anzahl ccm berechnet, die man abdestillieren muß.

Außer der Caprinsäure kann man auch durch diese Methode die Laurinsäure und die Myristinsäure bestimmen.

Der Laurinsäuregehalt in Fettsäuremischungen wird aus der Laurinsäuremenge berechnet, die man nach der erwähnten Destillation von 1 g Fettsäure im n^{ten} Destillate findet. Entspricht der Laurinsäuregehalt hier L_n ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge, so entspricht derselbe

im 1. Destillate $L = \frac{L_n}{0{,}88^{n-1}}$ ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge und in der Fettsäuremischung

sind vorhanden $\frac{L}{0{,}06}$ % Laurinsäure.

Der Myristinsäuregehalt wird aus der Myristinsäuremenge berechnet, die man durch Destillation von 0,5 g Fettsäuren in der oben erwähnten Weise findet. Entspricht der Myristinsäuregehalt im 1. Destillate von 0,5 g Fettsäure C_1 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge, so beträgt der Myristinsäuregehalt in der Fettsäuremischung $\frac{C_1}{0{,}016}$ %.

Da die theoretische Grundlage der Methode als durchaus begründet anzusehen ist, kommt es schließlich nur darauf an, ob man imstande ist, mit solcher Genauigkeit zu arbeiten, daß man befriedigende Ergebnisse erreichen kann; die Methode hat nämlich den Nachteil, daß ein Fehler in der Bestimmung der Myristinsäuremenge einen Fehler in der Berechnung der Laurinsäuremenge zur Folge hat, und dieser Fehler wieder einen solchen in der Berechnung der Caprinsäuremenge verursacht; doch glaube ich nicht, daß dies ein Hinderungsgrund sein kann, die Methode zu benutzen; denn erstens ist man mittels $^1/_{50}$ N.-Lauge unter Verwendung von Rosolsäure als Indikator imstande, eine alkoholische Lösung von Fettsäuren mit großer Genauigkeit zu titrieren, und zweitens wird man leicht durch eine Wiederholung der besonders wichtigen Destillationen (der letzten Destillationen von 1 und 0,5 g Fettsäuren) mit Rücksicht auf die dadurch weiter abdestillierte Fettsäuremenge in den Stand gesetzt, die wichtigsten Bestimmungen zu kontrollieren. Ich habe die Methode bei drei aus reinen Fettsäuren hergestellten Mischungen verwendet, welche enthielten:

	I	II	III
Caprinsäure	3,8 %	3,5 %	4,0 %
Laurinsäure	15,0 „	10,9 „	14,7 „
Myristinsäure	10,0 „	21,5 „	29,5 „
Palmitinsäure	35,0 „	30,0 „	14,8 „
Ölsäure	36,2 „	37,1 „	37,0 „

Durch Destillation von 1 g Fettsäuremischung wurden für diese drei Mischungen folgende Säuremengen, in ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge ausgedrückt, gefunden:

Bezeichnung der Destillate	I		II		III	
	löslich	unlöslich	löslich	unlöslich	löslich	unlöslich
Im 1. Destillate zu 100 ccm .	0,20	1,56	0,20	1,50	0,20	2,04
„ 2. „ „ 250 „ .	0,40	3,58	0,40	3,82	0,45	4,50
„ 3. „ „ 250 „ .	0,25	2,53	0,20	2,16	0,20	3,02
„ 4. „ „ 100 „ .	0,02	0,78	0,02	0,82	0,02	1,04
Im ganzen überdestilliert in 700 ccm	9,32		9,12		11,47	

Durch Destillation von 0,5 g Fettsäuremischung wurde gefunden:

	I	II	III
Im letzten Destillate	0,25	0,37	0,34 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge
bei	15	10	15 Destillationen

Hieraus berechnete sich für die Fettsäuremischung:

	I	II	III
Caprinsäure	3,62 %	3,32 %	3,65 %
Laurinsäure	16,34 „	11,85 „	17,60 „
Myristinsäure	9,74 „	22,67 „	27,26 „

Nachdem man durch die hier beschriebene Methode in den Stand gesetzt ist, zuverlässige Bestimmungen der einzelnen Butterfettsäuren auszuführen, wird es von großem Interesse sein, wenn solche Bestimmungen in einer größeren Anzahl von Butterfetten vorgenommen werden, um auf diese Weise Material zur Beurteilung der Schwankungen in den Mengen der einzelnen Fettsäuren im Butterfett zu erhalten; insbesondere wird es auch von Bedeutung sein, festzustellen, inwieweit die verschiedenen Fütterungsverhältnisse auf die Zusammensetzung des Butterfettes von Einfluß sind.

Leider bin ich vorläufig nicht in der Lage, an dieser Arbeit teilzunehmen.

Für die Fettuntersuchung im allgemeinen wird die vorliegende Arbeit insofern weitere Bedeutung haben, als festgestellt worden ist, daß Fette, die nur Palmitin-, Stearin- und Ölsäure (oder höhere Glieder der Fettsäurereihe) enthalten, bei der Destillation unter den in dieser Arbeit erwähnten Bedingungen nicht mehr in Wasser unlösliche Säuren liefern können, als 0,3 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge entsprechen. Fette, die mehr in Wasser unlösliche Säuren liefern, müssen sonstige mit Wasserdampf flüchtige Säuren (Caprin-, Laurin-, Myristinsäure) enthalten, und man wird demnach z. B. imstande sein, festzustellen, ob im Kakaofett zu der Myristinsäure- oder Laurin-Myristinsäure-Gruppe (Benedikt-Ulzer) gehörende Fettsäuren enthalten sind.

Zur Wasserbestimmung in Butter und Margarine.

Von

Direktor **L. Müller** in Griethausen bei Cleve.

Von den bisher bekannten Schnellmethoden zur Bestimmung des Wassergehaltes der Butter dürfte wohl die einfachste und genaueste die zuerst von Droop Richmond[1]) vorgeschlagene sein: Es werden 5 bezw. 10 g Butter in einer Porzellanschale über kleiner Gas- oder Spiritusflamme erhitzt, bis der Bodensatz sich zu bräunen beginnt; nach kurzem Abkühlen wird zurückgewogen und die Differenz ergibt den Wassergehalt der Butter. Von mir ausgeführte vergleichende Untersuchungen zwischen diesem Verfahren und dem Eintrocknen mit Bimsstein nach den „Vereinbarungen" sowie ferner dem bekannten Gerber'schen Verfahren lieferten folgende Ergebnisse:

[1]) Vergl. die Mitteilung von H. Faber, Maelkeritidende 1907, **20**, 199—211; Milchwirtsch. Zentralbl. 1908, 4, 7—12.

Butter No.	Wassergehalt der Butter		
	nach dem Verfahren der „Vereinbarungen" %	in der Porzellanschale erhitzt %	nach dem Gerber'schen Verfahren %
1	14,40	14,46	13,85
2	24,30	24,50	22,75
3	13,90	13,98	13,65
4	14,32	14,20	13,95
5	13,88	14,01	13,90
6	15,07	15,00	—
7	13,14	13,27	13,05
8	13,06	13,12	12,65
9	17,63	17,53	15,60
10	13,12	13,25	—
11	13,58	13,28	Die nach den „Vereinbarungen" untersuchten Proben wurden im Kohlensäurestrome 1½–2 Stunden bei 100–103°C getrocknet.
12	14,63	14,44	
13	14,16	14,06	

Was der Einführung der so ausserordentlich einfachen und doch genauen Methode von Droop Richmond in die allgemeine Praxis im Wege stand, war wohl hauptsächlich der Umstand, daß für den Nicht-Chemiker das exakte Abwägen mit Gewichtsstücken von 0,1 und 0,01 g und das Umrechnen in Prozentzahlen noch zu umständlich ist. Der Laie braucht einen möglichst einfachen Apparat, ohne viel Gewichte, bei dem das Ergebnis der Untersuchung sofort leicht und sicher abgelesen werden kann. Aber auch für chemische Laboratorien ist ein solcher Apparat zur Vorprüfung bei der Kontrolle einer grösseren Anzahl von Butterproben sehr wertvoll.

Eine Vereinfachung des oben beschriebenen Verfahrens finden wir schon in dem vor kurzem in dieser Zeitschrift[1]) von A. Wingler und Jos. von Sury beschriebenen Nicholls'schen Apparat. Es ist jedoch zur Arbeit mit diesem Apparat immer noch ein ganzer Gewichtssatz und Abwägen bis auf 0,1 g notwendig, auch scheint mir die Form und auch das Material des Aluminiumbechers nicht gerade glücklich gewählt zu sein.

Ich veranlaßte daher die Firma Paul Funke & Co. in Berlin, nach dem Prinzip der Westphal'schen Wage zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes eine Wage zu konstruieren, an welcher der Prozentsatz des verdampften Wassers durch Reitergewichte auf dem Wagebalken festgestellt und sofort abgelesen werden kann. Mit einigen kleinen Abänderungen führte die Anregung zur Konstruktion des „Perplex"-Apparates zur Wasserbestimmung in Butter.

Die Konstruktion dieses Apparates ist denkbar einfach und ebenfalls die Arbeit mit demselben. In der Hauptsache besteht der Apparat (Fig. 19) aus der Wage nach dem System der Westphal'schen Wage, nur an einer Seite mit Wagschale versehen, an der anderen mit Gegengewicht. Der Wagebalken mit Schale ist mit Einkerbungen zum Aufsetzen der Reitergewichte versehen, welche mit den Zahlen 1—20 bezeichnet sind. An Gewichten ist außer den zwei Reitergewichten, eins für die ganzen und eins für die Zehntel-

[1]) Diese Zeitschrift 1908, 16, 403.

Prozente, nur noch ein Anhängegewicht von 10 g für die Butter notwendig. Als Verdampfungsgefäß ist ein ganz glatter Nickelbecher gewählt. Die glatte hohe Form des Bechers verhindert ein Übertreten stark schäumender Butter und ermöglicht eine sehr leichte und vollkommene Reinigung. Dem Apparate sind außerdem eine Zange und eine Spirituslampe beigegeben.

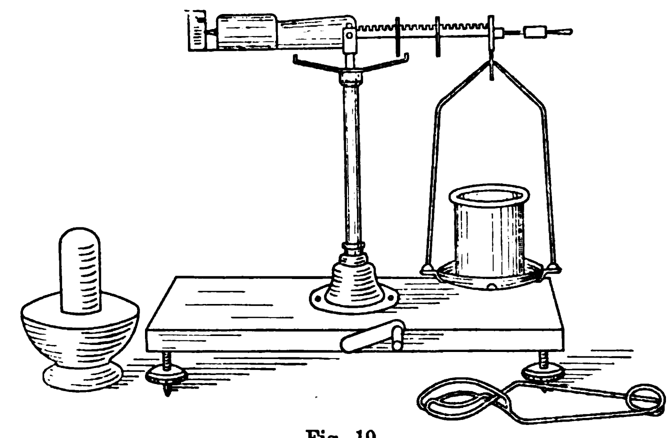


Fig. 19.

Zum Gebrauche wird die Wage mit Becher und 10 g-Gewicht austariert, dann werden nach Entfernung des 10 g-Gewichtes genau 10 g Butter eingewogen. Darauf wird die Butter über einer nicht zu starken (Spiritus- oder Gas-) Flamme aufgekocht, bis sie aufhört zu schäumen und der Bodensatz leicht braun wird. Der Augenblick, wo alles Wasser verdampft ist, ist leicht zu beobachten. Ein etwas zu langes Erhitzen ändert das Ergebnis der Untersuchung nicht wesentlich. Nach kurzem Abkühlen wird der Becher zurückgewogen und dabei das fehlende Gewicht des Wassers durch die beiden sehr handlichen großen Reiter ersetzt. Es kann dann das Gewicht des Wassers bezw. der prozentuale Wassergehalt der Butter an den am Wagebalken angebrachten Zahlen sofort abgelesen werden. Vergleichende Untersuchungen lieferten folgende Ergebnisse:

	Butter No.	1	2	3	4	5	6
Wasser, bestimmt	nach den „Vereinbarungen"	13,01% / 13,06 „	11,95%	13,30%	12,30%	13,30%	16,51%
	mit dem „Perplex" . . .	13,0 „ / 13,0 „	12,0 „	13,5 „ / 13,4 „	12,7 „	13,4 „	16,4 „

Mit geringen Abänderungen ist der Apparat auch zur Wasserbestimmung in Margarine zu verwenden. Beim Erhitzen direkt über der Flamme brennen nämlich die Eiweißstoffe in dem Metallbecher leicht fest, man erhält dann ein zu hohes Ergebnis. Es ist daher notwendig, zwischen Flamme und Becher eine kleine Asbestschale bezw. -Platte von etwa 3 mm Dicke einzuschieben. Das Abdampfen geht dann etwas langsamer vor sich. Dabei ist der Becher öfters leicht hin und her zu bewegen. Das Abdampfen ist beendet, sobald sich der noch aufsteigende feine Schaum beginnt braun zu färben. Man läßt dann etwa 5 Minuten (bei Zimmertemperatur) abkühlen, — beim sofortigen Wägen fällt das Ergebnis um etwa $^1/_2$ % zu hoch aus —, und wägt zurück. Einige auf diese Weise ausgeführte Untersuchungen lieferten folgende Ergebnisse:

	Margarine No.	1	2	3	4	5	6	
Wasser, bestimmt	nach den „Vereinbarungen"	17,7	15,4	17,1	16,9	17,1	16,8	%
		17,4	15,4	17,2	17,0	—	—	„
	mit dem „Perplex" . .	17,2	15,3	17,0	17,1	17,0	16,7	„
		17,6	15,3	17,2	17,0	17,0	16,9	„

Die Untersuchung einer Butterprobe ist mit einiger Übung in längstens 5 Minuten, von Magarine in etwa 10 Minuten ausgeführt.

Mit dem „Perplex“-Apparat ist nicht nur der Fabrikant und Händler imstande, in wenigen Minuten eine einwandfreie Bestimmung des Wassergehaltes seiner Butter auszuführen, daher auch imstande den gesetzlichen Vorschriften zu genügen, sondern es ist vor allen Dingen eine wesentlich schärfere Überwachung des Butterhandels möglich, da eine Kontrolle durch den die Proben entnehmenden Beamten an Ort und Stelle bereits ausgeführt werden kann, uch die Untersuchung einer größeren Anzahl von Butterproben durch die einfache Voruntersuchung wesentlich erleichtert wird.

Beiträge zur strafrechtlichen Beurteilung gesundheitsschädlicher kosmetischer Mittel.

Von

A. Juckenack in Berlin.

[Eingegangen am 29. Oktober 1908.]

Eine Frau kaufte ein Enthaarungsmittel, von dem nebenbei bemerkt 30 g 9 Mark kosteten und das aus einer parfümierten etwa 10%-igen Lösung von Alkalisulfiden und -polysulfiden bestand, die auch erhebliche Mengen von freiem Alkalihydroxyd enthielt. Bei der Anwendung des Mittels lösten sich zwar Stücke der Haut ab, soweit diese mit dem Mittel in Berührung gekommen war, aber die Haare waren beständiger als die Haut, sodaß die Frau nur die Haut aber nicht die Haare los wurde.

Von einer Beurteilung des Falles auf Grund des Strafgesetzbuches will ich absehen, weil sie keine Schwierigkeiten bietet und weil andere strafrechtliche Fragen für den Nahrungsmittelchemiker mehr Interesse haben dürften.

Enthaarungsmittel sind zweifellos kosmetische Mittel (Schönheitsmittel). Kosmetische Mittel im Sinne der bestehenden gesetzlichen Bestimmungen sind aber nur solche Mittel, die zur Reinigung, Pflege und Färbung der Haut, des Haares oder der Mundhöhle bestimmt sind. Zur „Pflege des Haares“ dienen Enthaarungsmittel zweifellos nicht. Unter Mitteln zur „Reinigung der Haut“ dürften aber nicht nur solche zu verstehen sein, die eine Beseitigung äußerlicher Unsauberkeit bezwecken. Es läßt sich dies zwar nicht ohne weiteres aus dem Reichsgesetz vom 5. Juli 1887, wohl aber aus § 1, Abs. 2 der Kaiserlichen Verordnung vom 22. Oktober 1901 schließen, nach dem kosmetische Mittel im Rahmen der gesetzlichen Bestimmungen auch den Charakter von Heilmitteln, also Mitteln zur Beseitigung oder Linderung von Krankheiten haben können und dürfen. Auch die Motive zum Reichsgesetz vom 5. Juli 1887 weisen darauf hin, daß eine scharfe Trennung der kosmetischen Mittel von den Heilmitteln auf mannichfache Schwierigkeiten stoße. Es können somit anscheinend auch solche Mittel unter den gesetzlichen Begriff kosmetische Mittel fallen, die zur

Beseitigung pathologischer Unreinigkeiten der Haut dienen. Nun ist allerdings das spätere Wachsen von Haaren auf bisher fast unbehaarten Stellen der Haut keine pathologische Erscheinung, aber der Begriff „zur Reinigung der Haut" wird nach den bisherigen Ausführungen nicht zu eng auszulegen sein. Zudem kann vielleicht in der Beseitigung der Haare von im allgemeinen unbehaarten Stellen der Haut eine „Pflege der Haut" liegen, weil die „Pflege" nicht nur die „Erhaltung" eines vorhandenen, sondern auch die „Wiedererlangung" eines gewünschten Zustandes beabsichtigt (z. B. Krankenpflege), zumal die Anwendung der Enthaarungsmittel lediglich aus ästhetischen Rücksichten erfolgt. Die Motive zum Reichsgesetz vom 5. Juli 1887 geben leider keinen Aufschluß darüber, ob der Gesetzgeber die Enthaarungsmittel zu den kosmetischen Mitteln zählt. Nehmen wir einmal an, die Frage sei zweifelhaft und eine Gesundheitsbeschädigung sei nicht infolge des Gebrauches eines Enthaarungsmittels, sondern eines Paraphenylendiamin enthaltenden Haarfärbemittels eingetreten, ein Fall, der leider immer wieder vorkommt. Daß in einem derartigen Falle fahrlässige Körperverletzung im Sinne von §§ 230 ff des Strafgesetzbuches in Frage kommen kann, ist selbstverständlich und braucht daher nicht weiter erörtert zu werden. Bei der weiteren Prüfung der Materie fiel mir aber folgendes auf:

Die auf Grund der Bestimmungen im § 6, Abs. 2 der Gewerbe-Ordnung erlassene Kaiserliche Verordnung vom 22. Oktober 1901 beschäftigt sich mit den kosmetischen Mitteln nur „soweit sie als Heilmittel feilgehalten oder verkauft werden" oder Kreosot, Phenylsalicylat oder Resorcin enthalten. Im übrigen befaßt sich das Reichsgesetz vom 5. Juli 1887, betreffend die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen im § 3 mit der Herstellung kosmetischer Mittel, soweit hierbei gewisse gesundheitsschädliche „Stoffe" Verwendung finden. Zu diesen namentlich aufgeführten Stoffen gehört Paraphenylendiamin nicht, nebenbei sei aber bemerkt, daß Lösungen dieses Körpers unter die Abteilung 3 der Anlage I zu den in den einzelnen Bundesstaaten erlassenen Giftpolizeiverordnungen des Jahres 1906 fallen. Absichtlich spricht der Gesetzgeber im § 3 des Gesetzes vom 5. Juli 1887 von Stoffen und nicht von Farben, weil neben solchen Stoffen, die bereits Farben sind, auch solche in Betracht kommen, die erst auf dem menschlichen Körper zu Farben werden.

Aus der Überschrift sowie aus § 14 desselben Gesetzes geht überzeugend hervor, daß wir es mit einem Ergänzungsgesetz zum Nahrungsmittelgesetz zu tun haben welches eine bestimmte Materie sondergesetzlich regeln will. Im § 1 des Nahrungsmittelgesetzes vom 14. Mai 1879 sind als „Gebrauchsgegenstände" nur Spielwaren, Tapeten, Farben, Eß-, Trink- und Kochgeschirre, sowie Petroleum aufgeführt. Hierdurch sollte aber keinesfalls etwa der Begriff „Gebrauchsgegenstände", soweit diese unter das Gesetz fallen, fest umgrenzt werden, sondern es war beabsichtigt, diejenigen Gebrauchsgegenstände namentlich aufzuführen, die „der Beaufsichtigung nach Maßgabe dieses Gesetzes" unterliegen, um z. B. nicht den ganzen Verkehr mit Kleiderstoffen, Kleidungsstücken u. s. w. der polizeilichen Kontrolle nach §§ 2 und 3 zu unterstellen. Dies ergibt sich, von der Entstehungsgeschichte des Gesetzes sogar ganz abgesehen, schon aus § 2, Abs. 1, Nr. 2, der im Gegensatz zu § 1 die Bekleidungsgegenstände enthält, aber nicht die Farben. Hieraus folgt weiter, daß man keinesfalls den Verkauf gesundheitsschädlicher Farben schlechthin verbieten, auch nicht den ganzen Verkehr mit Farben der polizeilichen Kontrolle unterwerfen wollte, sondern in Aussicht nahm, den Verkauf mit Farben und die Verwendung

von Farben hinsichtlich der Herstellung von Gebrauchsgegenständen sowie auch der Herstellung, Aufbewahrung und Verpackung von Nahrungs- und Genußmitteln im Verordnungswege (auf Grund des § 5) zu regeln. Tatsächlich wurde auch unter dem 1. Mai 1882 eine nicht mehr in Kraft befindliche Kaiserliche Verordnung, betreffend die Verwendung giftiger Farben, erlassen. Da aber das Nahrungsmittelgesetz an keiner Stelle und insbesondere nicht im § 5 die kosmetischen Mittel aufführt, konnte sich die Kaiserliche Verordnung vom 1. Mai 1882 nicht mit den kosmetischen Mitteln befassen. Dies erkennen auch die Motive zum Reichsgesetz vom 5. Juli 1887 an. Die kosmetischen Mittel fallen also, auch wenn sie gesundheitsschädlich sind, nicht unter das Nahrungsmittelgesetz. Es kann aber nunmehr noch die Frage aufgeworfen werden, ob die kosmetischen Mittel nicht etwa dadurch, daß sie zweifellos Gebrauchsgegenstände im Sinne des Ergänzungsgesetzes zum Nahrungsmittelgesetz sind, auch Gebrauchsgegenstände im Sinne des Hauptgesetzes geworden sind. Diese Frage ist zweifellos zu bejahen. Infolgedessen unterliegt auch seit dem Erlaß des Ergänzungsgesetzes der Verkehr mit kosmetischen Mitteln der Beaufsichtigung nach Maßgabe des Nahrungsmittelgesetzes, und es ist daher auch im Ergänzungsgesetz davon Abstand genommen worden, hinsichtlich der kosmetischen Mittel (sowie auch der übrigen neu hinzugekommenen Gebrauchsgegenstände, wie Blumentopfgitter, Kerzen, Lampenschirme u. s. w.) die durch das Nahrungsmittelgesetz (§§ 2, 3) der Polizei bereits gegebenen Kontrollbefugnisse zu wiederholen. Keinesfalls kann aber etwa angenommen werden, daß durch das Ergänzungsgesetz die kosmetischen Mittel auch den im § 12, Abs. 1, Nr. 2 namentlich aufgeführten Gebrauchsgegenständen angegliedert worden sind. Zu einem derartigen Schluß geben weder die Bestimmungen des Ergänzungsgesetzes noch dessen Motive Anlaß. Wäre diese Angliederung beabsichtigt gewesen, so hätte sie mit Rücksicht auf ihre Tragweite unbedingt im Ergänzungsgesetz bestimmt zum Ausdruck kommen müssen.

Aus vorstehenden Ausführungen ergibt sich nunmehr folgendes:

Kosmetische Mittel im Sinne der bestehenden gesetzlichen Bestimmungen sind Gebrauchsgegenstände, die der polizeilichen Beaufsichtigung nach Maßgabe des Nahrungsmittelgesetzes unterliegen. Ihre Herstellung, ihr Feilhalten und ihr Verkaufen sind schlechthin nur durch § 3 des Reichsgesetzes vom 5. Juli 1887 und § 1 der Kaiserlichen Verordnung vom 22. Oktober 1901 sowie zum Teil auch durch die Giftpolizeiverordnung beschränkt. Im übrigen können, wenn ihre Verwendung die Körperverletzung eines Menschen verursacht hat, lediglich die allgemeinen Bestimmungen des Strafgesetzbuches zur Anwendung gelangen.

Kürzere Mitteilungen aus der Praxis.

Von

A. Juckenack in Berlin.

[Eingegangen am 29. Oktober 1908.]

I. Ein neues Fruchtsaftkonservierungsmittel.

„Eminent wichtig für die Fruchtsaftpresserei!" Unter dieser Versicherung bringt ein Magdeburger Fabrikant ein neues Konservierungsmittel für

Fruchtsäfte u. s. w. in den Handel, das „nach jetzt abgeschlossenen 2-jährigen Beobachtungen und Untersuchungen eines ersten Spezial-Chemikers der Konserven-Industrie und ehemaligen ersten Assistenten einer Untersuchungsanstalt für Konservenindustrie" in jeder Hinsicht einwandfrei sein soll. Das „wirksame konservierende Moment" des Mittels soll u. a. „auch in einem vielgebrauchten Nahrungsmittel (Frucht) in einem weit höheren Prozentsatz enthalten" sein, wie es für das Konservierungsverfahren erforderlich ist. „Es steht einwandfrei fest, daß diese Frucht trotz ihres höheren natürlichen Gehaltes an Konservierungssubstanz in großen Quantitäten selbst von Kindern und dem schwächsten Magen ohne jede Nebenwirkung genossen werden kann." Die Herstellung des Mittels soll unter fachkundiger Aufsicht eines Chemikers stehen. Trotz alledem heißt es dann weiter: „P. S. Ich sichere meinen Abnehmern über Bezüge strengste Diskretion zu."

Auf die Anfrage eines Herrn, der sich für das Mittel interessierte, wurde mitgeteilt, daß es bis zu 3 % in einer vielgenossenen Frucht enthalten sei, und daß ein mit 3 pro mille konservierter Fruchtsaft laut in Abschrift überreichtem Attest von einem vereideten Nahrungsmittelchemiker untersucht und dahin beurteilt worden sei, daß er frei von Salicylsäure, Benzoesäure, Borsäure, Fluorwasserstoffsäure, Formaldehyd, Ameisensäure und schwefliger Säure sei, auch im übrigen allen Anforderungen entspreche, die das Nahrungsmittelgesetz an reinen Himbeerrohsaft stelle. Infolgedessen sei eine Deklaration irgend welcher Art nicht erforderlich.

Die chemische Untersuchung einer mir von dem Herrn übergebenen Probe des Mittels ergab, daß das Mittel — ein weißes krystallinisches Pulver — aus einem Gemenge von Benzoesäure und Kalium-Natriumtartrat bestand. Sein Gehalt an Benzoesäure betug etwa 45 %. Wurde das Mittel im Verhältnis 2 : 1000 in Himbeerrohsaft gelöst, so ließ sich die Benzoesäure in 50 ccm des so konservierten Saftes noch nachweisen.

Einem Fruchtsaftpresser, der dem Fabrikanten den Benzoesäuregehalt vorhielt, wurde die Erklärung zuteil, das Mittel sei keine Benzoesäure, doch sei es aber sehr wohl möglich, daß bei der Untersuchung eines größeren Quantums sich Reaktionen ergaben, die der Benzoesäure vollkommen gleichen. In dem Schreiben heißt es dann weiter:

„Ich empfehle Ihnen daher für Deklaration, wenn Sie befürchten daß ein Chemiker dieses herausanalysieren sollte, was verschiedene nicht können, worüber Sie beiliegende Analyse beruhigen mag, zu deklarieren: Mit etwas Preißelbeersaft versetzt, da Preißelbeersaft die gleiche Reaktion zeigt."

Jeder Kommentar hierzu ist meines Erachtens überflüssig. Er könnte nur die Wirkung der Tatsachen abschwächen. Kurz sei nur noch angedeutet, daß das Mittel auch in bedenklicher Weise den Mineralstoffgehalt sowie die Alkalität der Mineralstoffe beeinflussen muß. Ich glaube dem Fabrikanten gern, daß ein nicht unerfahrener Chemiker hinter ihm steht. Schade, daß er nicht den Schleier hinsichtlich des Namens dieses Fachgenossen lüftet, damit ihm auch öffentlich die ihm gebührende „Anerkennung" zuteil werden kann!

II. Räucherpulver „Vapor".

„Kein Schmierig- und kein Schimmeligwerden von Wurst- und Fleischwaren mehr!" Unter dieser Überschrift und mit dem Hinweise darauf, daß das „gesetzlich

geschützte" Präparat Vapor die genannten Übelstände voll und ganz beseitige, nur „äußerlich" angewendet werde und „keine verbotenen Stoffe enthalte", daß es Wurst- und Fleischwaren, hauptsächlich alle „Kochwürste", wie selbst die „diffizile feine Leberwurst wochenlang" mit „schönem Aussehen" erhalte, wird das Räucherpulver den Interessenten bekannt gemacht. Natürlich wird hierbei auch auf ein Chemiker-Gutachten Bezug genommen, indem auf Grund von Untersuchungen eingesandter, zuvor einer „Präparation" unterworfen gewesener Würste die „völlige Freiheit von gesundheitsschädlichen, den Geschmack und die Qualität der behandelten Wurstwaren beeinflussenden oder verschlechternden Substanzen" bescheinigt wird. Ob dem betreffenden Kollegen das Verfahren bekannt gegeben worden war, weiß ich natürlich nicht. Ich vermute, daß er nicht wußte, um was es sich handelte.

Die Reklamen veranlaßten mich, mir eine Packung des Mittels mit allen Drucksachen zu beschaffen.

Nach der Gebrauchsanweisung hat man nur eine dichte Holzkiste als Rauchhaus und ein Stück altes Blech nötig, um das Räucherpulver anwenden zu können. Die Kochwürste läßt man, wenn sie aus dem Kessel kommen, etwas abkühlen und hängt sie dann nicht zu dicht neben- oder übereinander in dem „Rauchhause" auf. Auf den Boden der Kiste legt man sodann das alte Blech, schüttet auf dieses etwas Glut aus dem Herd oder Kessel und legt auf diese 150—170 g Vapor. Nun wird der Kasten dicht verschlossen und 2—3 Stunden, am besten über Nacht, sich selbst überlassen. Schließlich wird noch empfohlen, die präparierte Ware nach dem Räuchern etwa $^1/_2$ bis 1 Stunde an der Luft hängen zu lassen.

Die Untersuchung des Präparates ergab, daß es sich um ein hellbraunes Pulver handelt, das zu 92% aus Schwefel und im übrigen aus manganhaltigem Eisenoxyd und Bestandteilen einer stark getrockneten Beere, höchst wahrscheinlich von Wacholderbeeren, besteht. Es liegt auf der Hand, daß das Eisenoxyd lediglich zum Färben des Schwefels Verwendung gefunden hat, und daß die Beeren die sich beim Verbrennen des Schwefels bildende, schweflige Säure etwas aromatisieren sollen.

Das Schwefeln von Fleischwaren verstößt selbstverständlich, wie auch schon das Reichsgericht entschieden hat, gegen die klaren Bestimmungen des zum Reichsgesetz vom 3. Juni 1900 ergangenen Bundesratsbeschlusses. Es wird also mit großer Reklame ein gesetzwidriges Verfahren unter Verschweigung dieses Umstandes den Fleischermeistern empfohlen.

III. Beitrag zum Kapitel „Alkoholvergiftung".

Auf Anregung aus medizinischen Kreisen teile ich folgenden Fall kurz mit:

Ein reisender Handwerksbursche kommt bei großer Kälte in eine Wirtschaft, um sich durch Schnapsgenuß zu „wärmen". Anwesende Gäste lassen ihm reichlich Schnaps reichen und gießen ihm schließlich, als er genug hat, noch Schnaps in den Mund, um ihn ganz „voll" zu machen. Der Handwerksbursche schläft ein, sinkt auf die Erde und ist, als er später hinausgetragen werden soll, tot. Das ist im wesentlichen das, was sich am Lebensende dieses Mannes angeblich zugetragen hat.

Bei der Untersuchung von Teilen seiner Leiche, die uns später zugingen, wurden gefunden:

	Alkohol
A. Im Blut aus dem Herzen und den großen Gefäßen	0,53 Gew.-%
B. In Teilen von Herz, Lungen, Netz und Milz . .	0,44 „
C. In Magen und Speiseröhre nebst Inhalt	0,72 „
D. In den Nieren	0,37 „
E. Im Harn	0,65 „
F. In der Leber und Gallenblase	0,24 „
G. Im Gehirn	0,42 „

Von weiteren Ausführungen glaube ich Abstand nehmen zu können.

Fruchtsaft-Statistik 1908.

Zur Fruchtsaft-Statistik für 1908 haben Beiträge geliefert die Herren:

1. A. Behre, Fr. Große und G. Schmidt (Chemisches Untersuchungsamt der Stadt Chemnitz) über Himbeer-, Heidelbeer- und Preißelbeersäfte.
2. A. Juckenack (Staatliche Anstalt zur Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen für den Landespolizeibezirk Berlin) über Himbeer-, Kirsch- und Erdbeersäfte.
3. F. Härtel, P. Hase und W. Mueller (Kgl. Untersuchungsanstalt beim Hygienischen Institut der Universität Leipzig) über Himbeersäfte.
4. A. Gronover (Untersuchungsamt der Stadt Mülhausen i. E.) über Himbeersäfte.

In den Beiträgen zu 2 und 4 finden sich ferner Nachträge zur Fruchtsaft-Statistik für 1907.

Außer Fruchtsaft-Analysen sind auch von zwei Seiten Analysen von frischen Früchten mitgeteilt, nämlich von den Herren:

1. K. Fischer und K. Alpers (Chemisches Laboratorium der Auslandsfleischbeschaustelle Bentheim) über Himbeeren, Erdbeeren, Johannisbeeren, Stachelbeeren, Kirschen, Brombeeren, Preißelbeeren.
2. F. Härtel, P. Hase und W. Mueller über Himbeeren (Jahrgang 1907 und 1908) und Aprikosen.

Im nachstehenden geben wir eine Übersicht der Schwankungszahlen der bei den Himbeersäften des Jahres 1908 gefundenen, für die Beurteilung zurzeit am meisten herangezogenen Werte:

No.	Analytiker	Zahl der Analysen	In 100 ccm Saft: Extrakt direkt g	Extrakt indirekt g	Asche g	Alkalität der Asche (ccm N.-Lauge)
1	A. Behre, Fr. Große und G. Schmitt	20	3,55—4,93	4,31—6,10	0,43—0,64	5,5—8,2
2	A. Juckenack	15	—	—	0,39—0,65	4,3—7,5
3	A. Gronover	2	3,54—4,00	—	0,41—0,45	5,8—6,0

Schließlich sei hier noch bemerkt, daß in der vorigjährigen Übersicht[1]) der Schwankungszahlen bei Kirschsaft unter No. 1 der niedrigste Gehalt an Asche nicht 0,30 sondern 0,35 g betrug. *A. Bömer.*

[1]) Diese Zeitschrift 1908, **15**, 130.

Beitrag zur Fruchtsaft-Statistik des Jahrganges 1908.

Von

A. Behre, Fr. Große und **G. Schmidt.**

Mitteilung aus dem Chemischen Untersuchungsamte der Stadt Chemnitz

Die Untersuchung selbstgepreßter Fruchtsäfte konnte sich in diesem Jahre nur auf Himbeersäfte, Heidelbeersäfte und Preißelbeersäfte erstrecken. Für die Praxis kommen zumeist nur die Himbeersäfte in Frage und es wurde daher von dieser Fruchtart eine größere Anzahl Säfte gepreßt und untersucht als im Vorjahre. Die Himbeeren stammten sämtlich aus der näheren oder weiteren Umgebung von Chemnitz und die aus ihnen gewonnenen vergorenen Säfte können daher mit Recht zur Beurteilung der diesjährigen Ernte, soweit unsere Gegend in Frage kommt, herangezogen werden. Die gepreßten Heidelbeer- und Preißelbeersäfte waren bestimmt, anderweitigen Untersuchungen zu dienen, die aber bisher nicht zum Abschluß gelangt sind. Soweit gleichzeitig die Gesamtanalysen dieser Fruchtsäfte ausgeführt worden sind, finden sie sich in den Tabellen II und III S. 736—737 zusammengestellt.

Bezüglich der Herstellung der Säfte und der bei der Untersuchung angewendeten Verfahren verweisen wir auf die Angaben in unserem vorjährigen Beitrag zur Fruchtsaftstatistik[1]). Auch bei den diesjährigen Himbeer- und Heidelbeersäften ist neben der bisher üblichen Methode der Alkalitätsbestimmung das Verfahren von Farnsteiner angewendet worden. Von der Berechnung der Durchschnittszahlen für spezifisches Gewicht, Extrakt und Säure wurde aus den bereits in unserer vorjährigen Veröffentlichung angeführten Gründen abgesehen. Als die für die vergleichende Beurteilung wesentlichen Werte kommen nur die für Gesamtasche, Aschenalkalität und Alkalitätszahl gefundenen Werte bezw. deren Durchschnittswerte in Betracht. Diese sind daher zusammen mit den Untersuchungsergebnissen der Jahrgänge 1906 und 1907 in der Tabelle IV (S. 735) zusammengefaßt worden.

Die Vergärung der Himbeer- und Heidelbeersäfte ging in dem kühlen, regnerischen August dieses Jahres verhältnismäßig langsam von statten. Möglicherweise infolge der dadurch bedingten längeren Vergärungsdauer zeigten verschiedene Säfte große Neigung, essigstichig zu werden, wie aus dem unverhältnismäßig hohen Gehalt einiger Säfte an flüchtiger Säure zu entnehmen ist. Die durch die Titration der Gesamtsäure gefundenen hohen Zahlen dürften demnach erst nach Abzug der flüchtigen Säure (berechnet als Essigsäure) passende Vergleichswerte geben. Eine solche Um-

rechnung hat demnach bei fast allen Säften stattgefunden und zur Aufnahme einer besonderen Kolumne in den Tabellen geführt.

Die Essigsäure wurde in 50 ccm Saft nach der Vorschrift für Wein bestimmt, nur bei den in der Tabelle II näher bezeichneten Heidelbeersäften wurde der Essigsäuregehalt des alkoholischen Destillates ermittelt. Nach unseren Untersuchungen pflegt sich im alkoholischen Destillat aber nur etwa die Hälfte der flüchtigen Säuren vorzufinden, weshalb die Destillation mit Wasserdampf bis auf ein Volumen von 200 ccm Destillat ausgeführt werden muß.

Die Analysenergebnisse sind in den Tabellen I—III auf S. 736—737 wiedergegeben:

Tabelle IV.

Bezeichnung der Säfte	Jahrgang 1906				Jahrgang 1907				Jahrgang 1908			
	Anzahl der untersuchten Säfte	Asche	Alkalität der Asche	Alkalitätszahl	Anzahl der untersuchten Säfte	Asche	Alkalität der Asche	Alkalitätszahl	Anzahl der untersuchten Säfte	Asche	Alkalität der Asche	Alkalitätszahl
Himbeersäfte	7	0,552	6,94	12,60	10	0,546	7,26	13,30	20	0,582	6,71	12,59
Heidelbeersäfte	6	0,294	3,21	10,80	6	0,275	3,38	12,26	10	0,286	3,37	11,75
Preißelbeersäfte . . .	—	—	—	—	6	0,347	2,27	6,7	6	0,276	3,88	13,69

Die Zusammensetzung der vergorenen Himbeersäfte ist in den drei Jahrgängen hinsichtlich ihres Gehaltes an Asche und Alkalität der Asche keinen großen Schwankungen ausgesetzt gewesen. Die Aschenalkalität des letzten Jahrganges war etwas geringer als die der Vorjahre.

Die Zahlen der Heidelbeersäfte zeigen bei allen drei Jahrgängen nur sehr geringe Unterschiede. Die diesjährigen Preißelbeersäfte jedoch weisen wesentlich geringere Aschengehalte als im Vorjahre und daneben bedeutend höhere Aschenalkalitäten auf. Infolgedessen ist auch die Alkalitätszahl, welche ja eine außerordentlich empfindliche Verhältniszahl darstellt, viel höher als bei den Säften des Jahrganges 1907 und beträgt etwa das Doppelte der vorjährigen Zahlen. Die Ursache dieser Erscheinung dürfte vielleicht darin zu finden sein, daß in diesem Jahre unvergorene Säfte vorlagen, welche kurze Zeit nach der Pressung untersucht worden waren. Die Preißelbeersäfte vergären bekanntlich wegen ihres Gehaltes an Benzoesäure sehr schwer, bei den diesjährigen gepreßten Säften dieser Fruchtart konnte eine Gärung erst nach etwa vier Wochen beobachtet und nur bei fortgesetzter Luftzufuhr unterhalten werden. Die Untersuchung der Preißelbeersäfte wird sich nach beendeter Gärung nochmals auf Gehalt an Asche und Aschenalkalität erstrecken. Die vorjährigen Preißelbeersäfte zeigten Gehalte an Benzoesäure, die zwischen 0,045 und 0,112 g in 100 ccm schwankten.

Tabelle I.
(Hauptgärung 3—7 Tage;

No.	Bezeichnung und Herkunft der Beeren	Aus 1 Pfund Beeren gewonnene Saftmenge ccm	Spezifisches Gewicht des Saftes bei 15°	Spezifisches Gewicht des entgeisteten Saftes bei 15°	In Alkohol g	Extrakt direkt g	Extrakt indirekt g
1	Waldhimbeeren, Rochlitz	285	1,0139	1,0186	2,63	4,07	4,81
2	„ Geringswalde . . .	275	1,0203	1,0202	0,37	4,29	5,22
3	Gartenhimbeeren, Rabenstein . . .	265	1,0179	1,0194	1,04	4,29	5,01
4	„ Hartmannsdorf . .	295	1,0168	1,0169	0,51	3,74	4,35
5	Waldhimbeeren (Herkunft unbekannt)	265	1,0160	1,0212	2,80	4,75	5,47
6	„ Werdau	360	1,0142	1,0177	1,80	3,80	4,56
7	„ Olbernhau	280	1,0147	1,0204	3,03	4,58	5,28
8	„ Niederland	325	1,0154	1,0171	0,89	3,72	4,42
9	„ Kriebsteiner Wald bei Mittweida . . .	315	1,0189	1,0196	0,30	4,27	5,06
10	Gartenhimbeeren (Herkunft unbekannt)	300	1,0144	1,0167	1,06	3,55	4,31
11	Waldhimbeeren, Rochlitz	335	1,0178	1,0189	0,75	4,06	4,88
12	„ Leubsdorf	310	1,0163	1,0206	2,46	4,42	5,32
13	„ Sorgau bei Lengefeld	325	1,0202	1,0228	1,45	4,87	5,89
14	Gartenhimbeeren, Döbeln	290	1,0198	1,0198	0	4,25	5,11
15	Waldhimbeeren, Auerswalde . . .	320	1,0186	1,0195	0,61	4,25	5,04
16	„ Hartha bei Waldheim	253	1,0215	1,0210	0	4,45	5,43
17	Gartenhimbeeren, Draisdorf	275	1,0178	1,0201	1,48	4,36	5,20
18	Waldhimbeeren, Burgstädt	291	1,0172	1,0183	0,53	3,94	4,73
19	„ Waldheim .	300	1,0203	1,0206	0,30	4,45	5,34
20	„ Leubsdorf . .	285	1,0222	1,0236	0,96	4,93	6,10

Tabelle II.
(Hauptgärung 8—11 Tage;

No.	Bezeichnung und Herkunft der Beeren	Saftmenge ccm	des Saftes bei 15°	des entgeisteten Saftes bei 15°	Alkohol g	Extrakt direkt g	Extrakt indirekt g
1	Vogtland	360	1,0109	1,0156	2,72	3,77	4,03
2	Bayern	355	1,0151	1,0189	2,21	4,44	4,88
3	Vogtland, ...	385	1,0089	1,0144	3,17	3,44	3,72
4	Vogtland	350	1,0085	1,0141	3,23	3,37	3,64
5	Bayern	360	1,0129	1,0167	2,10	3,84	4,31
6	Vogtland	370	1,0114	1,0160	2,49	3,60	4,12
7	Vogtland	348	1,0134	1,0188	2,97	4,17	4,86
8	Vogtland	310	1,0158	1,0188	1,60	4,17	4,85
9	Bayern	310	1,0142	1,0184	2,27	4,07	4,74
10	Bayern	298	1,0127	1,0185	3,17	4,33	4,77

Tabelle III.

No.	Bezeichnung und Herkunft der Beeren	Saftmenge ccm	des Saftes bei 15°	des entgeisteten Saftes bei 15°	Alkohol g	Extrakt direkt g	Extrakt indirekt g
1	Schweden; unvergoren	315	1,0492	—	0	12,11	12,74
2	„ desgl.	375	1,0499	—	0	12,14	12,91
3	„ In schwacher Gärung	335	—	—	—	10,65	—
4	„ begriffen	350	—	—	—	12,17	—
5	„	375	—	—	—	10,51	—
6	Vogtland; unvergoren	355	1,0421	—	0	9,94	10,90

Himbeersäfte.

Nachgärung 2—6 Tage.)

100 ccm Saft										
Freie Säure					Alkalität der Asche (ccm N.-Lauge)		Alkalitätszahl			
ccm N.-Lauge	als Äpfelsäure berechnet g	Flüchtige Säure (= Essigsäure) g	Äpfelsäure nach Abzug der flüchtigen Säure g	Gesamtasche g	a) alte Methode	b) nach Farnsteiner	a	b	Gesamt-Phosphorsäure (P_2O_5) g	Polarisation nach der Inversion im 200 mm-Rohr
19,50	1,306	0,204	1,078	0,601	6,84	6,08	11,87	10,11	0,0379	±0
43,80	2,935	1,782	0,945	0,550	6,86	5,93	12,49	11,99	0,0171	—0,3
43,38	2,908	2,084	0,637	0,490	6,69	5,46	13,68	11,16	0,0399	—0,25
30,50	2,044	1,149	0,761	0,431	6,00	4,90	13,93	11,38	—	—0,2
25,75	1,726	0,129	1,582	0,580	7,40	6,94	12,75	12,25	0,0239	—0,2
20,75	1,391	0,162	1,210	0,513	6,00	5,74	11,69	11,25	0,0176	±0
22,25	1,492	0,342	1,110	0,579	7,40	6,98	12,79	12,13	0,0242	—0,2
29,00	1,944	0,654	1,214	0,483	5,52	5,28	11,44	11,35	0,0202	—0,2
31,40	2,104	0,549	1,491	0,552	7,07	6,96	12,11	12,47	0,0095	±0
25,70	1,723	0,417	1,257	0,429	5,55	5,16	12,94	11,61	0,0255	—0,2
27,68	1,856	0,720	1,052	0,567	7,20	6,58	12,62	11,43	0,0038	±0
28,50	1,901	0,134	1,751	0,585	6,55	6,28	11,25	11,01	0,0321	—0,2
49,85	3,341	1,002	2,223	0,608	7,45	6,88	12,26	11,53	0,0392	±0
35,40	2,373	0,366	1,964	0,531	7,08	6,62	13,24	12,61	0,0112	—0,4°
41,82	2,803	0,843	1,862	0,509	6,03	6.00	11,85	11,84	0,0125	±0
35,40	2,373	0,629	1,671	0,635	8,24	8,20	13,02	12,87	0,0214	—0,4
45,80	3,070	0.850	2,121	0,461	5,49	5,36	11,87	11,44	0,0221	—0,1
32,82	2,602	0,597	1,935	0,463	6,09	5,70	13,14	12,12	0,0137	—0,2
34,10	2,286	0,472	1,759	0,543	7,34	7,16	13,51	13,02	0,0101	—0,2
55,82	3,741	1,483	2,046	0,625	7,39	6,36	11,81	10,11	0,0486	±0

Heidelbeersäfte.

Nachgärung 6—10 Tage.)

20,00	1,340	0,270	1,039	0,290	3,62	3,16	12,31	10,90	--	—0,15°
21,88	1,467	0,354	1,072	0,343	3,74	3,40	10,90	9,91	—	—0,30°
16,83	1,128	0,050	1,068	0,264	3,08	2,89	11,67	10,95	—	—0,05°
17,63	1,182	0,078	1,095	0,264	2,95	2,58	11,17	9,77	—	—0,20°
28,70	1,924	0,819	1,009	0,281	3,24	2,82	11,53	10,04	—	—0,20°
19,00	1,273	0,030[1])	—	0,285	3,17	2,75	11,12	9,65	—	—0,75°
20,50	1,374	0.102[1])	—	0,275	3,37	3,08	12,24	11,20	—	—0,55°
28,00	1,876	1,035	0,841	0,281	3,33	3,16	11,50	11,23	—	—0,25°
25,25	1,692	0,441	1,251	0,281	3,65	3,31	13,00	11,78	—	—0,90°
28,25	1,893	0,102[1])	—	0,295	3,55	3,34	12,03	11,32	—	—0,70°

Preißelbeersäfte.

32,50	2,275	0,071[1])	—	0,307	4,35	—	14,17	—	—	—
28,25	1,893	0,056[1])	—	0,260	3,60	—	13,84	—	—	—
28,50	1,910	—	—	0,255	3,45	—	13,10	—	—	—
33,25	2,228	—	—	0,297	3,90	—	13,10	—	—	—
33,00	2,211	—	—	0,250	3,60	—	14,40	—	—	—
32,50	2,275	0,018[1])	—	0,325	4,40	—	13,54	—	—	—

[1]) Im alkoholischen Destillat bestimmt.

Beitrag zur Kenntnis der Zusammensetzung von Beerenfrüchten, insbesondere bezüglich der Alkalität der Aschen.

Von

K. Fischer und **K. Alpers.**

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Auslandsfleischbeschaustelle Bentheim.

Gelegentlich der Untersuchung von Himbeeren, welche aus Holland über Bentheim eingeführt waren, machten wir die Beobachtung, daß die Alkalität der Asche des wasserlöslichen Fruchtanteiles größer war als die Alkalität der Gesamtasche.

Schon im vorigen Jahre war es uns bei der Untersuchung von Marmeladen aufgefallen, daß in vielen Fällen keine oder nur geringe Unterschiede in den Alkalitäten der aus den ganzen Marmeladen und dem wasserlöslichen Teil erhaltenen Aschen bestanden. Ähnliche Beobachtungen sind auch von W. Ludwig[1]) gemacht; auch von ihm wurden bei der Untersuchung von Marmeladen in mehreren Fällen in der Alkalität der Gesamtasche und der wasserlöslichen Asche keine oder nur geringe Unterschiede gefunden.

Um näher festzustellen, worauf diese auf den ersten Blick befremdend erscheinende Tatsache zurückzuführen ist, haben wir im Laufe des letzten Sommers an einer Anzahl frischer Früchte diese Verhältnisse weiter verfolgt.

Die Untersuchung wurde in der allgemein üblichen Weise ausgeführt.

Für die Trennung des wasserlöslichen Fruchtanteiles vom unlöslichen verfuhren wir sinngemäß nach der von Juckenack und Prause[2]) für Marmeladen gegebenen Vorschrift. Die Alkalität der Aschen wurde nach dem alten und dem von Farnsteiner[3]) angegebenen Verfahren bestimmt.

Die bei der Untersuchung der Früchte ermittelten Werte sind in der Tabelle I zusammengestellt; aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß bei der größeren Anzahl der untersuchten Früchte — 9 von 14 Proben — die Alkalität der Asche des wasserlöslichen Anteiles größer ist, als die der Gesamtasche, sowohl bei Benutzung der alten als auch der Farnsteiner'schen Methode.

Wesentlich geringer ist die Alkalität der Asche des Löslichen nur bei den aus Holland eingeführten Erdbeeren (No. 1 der Tab. I, S. 741), sowie bei den Kirschen (No. 12 der Tab. I); bei letzteren ist im Gegensatz zu den übrigen Früchten nur das Fruchtfleisch untersucht worden.

Es lag nun nahe, zu prüfen, wodurch diese Verhältnisse bedingt sind. In den letzten Jahren ist durch verschiedene Forscher[4]) nachgewiesen, daß in Cerealien vielfach nur Spuren von Phosphor in anorganischer Bindung, jedoch bedeutende Mengen organisch gebundenen Phosphors vorkommen.

Da die hier untersuchten Früchte mehr oder weniger große Mengen Kerne ent-

---

[1]) Diese Zeitschrift 1907, **13**, 11.

[2]) Diese Zeitschrift 1904, **8**, 26.

[3]) Diese Zeitschrift 1907, **13**, 305.

[4]) Vergl. unter anderen: E. B. Hart und W. H. Andrews, Americ. Chem. Journ. 1903, **30**, 470—485; diese Zeitschrift 1904. **7**, 337; E. Schulze und W. Castoro, Zeitschr. physiol. Chem. 1904, **41**, 477—484; diese Zeitschrift 1904, **8**, 424.

hielten, war die Annahme nicht von der Hand zu weisen, daß auch in diesen Kernen die Hauptmenge des Phosphors in organisch gebundener Form vorhanden war. Neben den Phosphorverbindungen kommen noch organische Schwefelverbindungen in Frage; da jedoch der ermittelte Gehalt an Schwefelsäure in den hier untersuchten Aschen nur ein geringer war, scheint im vorliegenden Falle der Phosphorsäure die Hauptwirkung zuzukommen.

Nach den von uns erhaltenen Alkalitätszahlen war es wahrscheinlich, daß beim Auslaugen der Früchte mit Wasser der größere Teil der Basen als Salze organischer und anorganischer Säuren in Lösung gingen, und im Rückstand neben den organischen Phosphor- und Schwefelverbindungen nur verhältnismäßig geringe Mengen von Basen verblieben. Beim Veraschen der Früchte entstehen aus den pflanzensauren Salzen Carbonate oder Oxyde, weshalb die Aschen stark alkalisch reagieren. Falls nun im unlöslichen Teile der Früchte zu wenig Basen für die Bindung der aus dem organisch gebundenen Phosphor und Schwefel entstehenden Phosphor- und Schwefelsäure vorhanden sind, so binden diese Säuren, wenn man mit dem löslichen auch den unlöslichen Fruchtanteil, also die ganzen Früchte, verascht, einen Teil der Oxyde oder Carbonate der Asche des löslichen Anteiles. Das Unlösliche bereichert also die Asche des Löslichen vornehmlich an anorganischen Säuren, weniger an Basen; es ist deshalb wohl anzunehmen, daß es hierauf zurückzuführen ist, wenn die Alkalität der Gesamtasche häufig nicht größer ist als die Alkalität der Asche des Löslichen; sie ist im Gegenteil unter Umständen sogar geringer.

Um nun zu beweisen, daß diese naheliegenden Theorien tatsächlich der Grund für die in der Tabelle I angegebenen Alkalitätszahlen waren, bestimmten wir in dem Unlöslichen einiger Früchte die anorganischen Bestandteile und berechneten, ob den Basen ein Überschuß an Phosphor und Schwefel, ausgedrückt als Phosphor- und Schwefelsäure, gegenüberstand.

In Tabelle II (S. 740—741) sind die hier gefundenen Werte zusammengestellt und ist die für die Basen als Triphosphat nötige Menge Phosphorsäure berechnet.

Die Bestimmung der Basen geschah in der mit allen Vorsichtsmaßregeln, teilweise unter Zusatz von chemisch reinem Natriumcarbonat erhaltenen Asche, die des Phosphors und Schwefels in besonderen Anteilen des Unlöslichen, in denen die organische Substanz teils nach Neumann mit Salpeter-Schwefelsäure, teils durch Veraschen mit Magnesiumnitrat zerstört wurde, wodurch Verluste an Schwefel und Phosphor ausgeschlossen waren.

In dem Unlöslichen der Früchte waren nur Spuren von Chlorverbindungen vorhanden, sodaß eine quantitative Bestimmung überflüssig erschien; desgleichen ist auch der Sand nur in einigen Fällen, die äußerst geringe Menge der als Silikate vorhandenen Kieselsäure dagegen nicht bestimmt, da diese Werte die Alkalität nicht beeinflussen. Wenn sich auch beim Veraschen aus Sand und Basen Spuren von Silikaten bilden, so behalten diese an Kieselsäure gebundenen Basen bei der Titration ihren vollen Alkalitätswert, da, wie Farnsteiner in seiner Arbeit über Alkalitätsbestimmung der Aschen [1]) nachweist, Silikate sich wie Carbonate bei der Titration verhalten.

Wir mußten deshalb unsere Schlußfolgerungen bestätigt finden, wenn das Unlösliche der Früchte nach dem Veraschen mehr Schwefel- und Phosphorsäure enthielt, als zur Bildung neutraler Salze mit den Basen des Unlöslichen erforderlich war.

---

[1]) Diese Zeitschrift 1907, 13. 305.

Wie die Tabelle II zeigt, ist dieser Nachweis bei den roten Johannisbeeren No. 6 und den weißen Johannisbeeren No. 7 geführt; im ersteren Falle waren außer der gefundenen Schwefelsäure noch 0,0311 g Phosphorsäure zur Bindung der Basen des Unlöslichen von 100 g Früchten nötig, wohingegen 0,0516 g Phosphorsäuse im Unlöslichen vorhanden waren; es war also ein Überschuß von 0,0205 g Phosphorsäure vorhanden; bei den weißen Johannisbeeren enthielt das Unlösliche 0,0559 g Phosphorsäure, wovon 0,0411 g für die Sättigung der Basen erforderlich waren; es handelte sich hier um einen Überschuß von 0,0148 g Phosphorsäure. Nur bei den Erdbeeren No. 3 erreicht die in dem Unlöslichen von 100 g gefundene Phosphorsäure — 0,0323 g — ungefähr die für die Basen des Unlöslichen von 100 g nötige Menge Phosphorsäure, nämlich 0,0375 g; in diesem Falle ist auch die Alkalität der Asche des Löslichen und der Gesamtasche fast gleich. Die geringe Differenz ist vielleicht durch die Schwierigkeit zu erklären, welche die Bestimmung der Basen bei der geringen Menge der gewogenen Bestandteile und den mit kleinen Mängeln verbundenen Verfahren (Auslaugen der Früchte, Herstellung der Asche u. s. w.) bietet; wegen Mangels an Material konnten die Bestimmungen bei den Erdbeeren nicht wiederholt werden.

Wenngleich die obigen Aschenanalysen allein noch kein einwandfreier Beweis für die von uns angeführten Ursachen der auffallenden Alkalitätszahlen der Aschen aus den ganzen Früchten und deren löslichen Anteilen sind, so stützen sie doch unsere Annahme, daß der Grund der Erscheinung in dem Vorherrschen der organisch gebundenen Phosphorsäure der Kerne zu suchen ist. Da eingehendere Aschenanalysen viel Zeit in Anspruch nehmen, konnten leider im verflossenen Sommer weitere Analysen nicht mehr ausgeführt werden; es sei deshalb vorläufig für Marmeladenuntersuchungen die Aufmerksamkeit der Fachgenossen auf die obigen Verhältnisse gelenkt. Es dürfte sich empfehlen, daß an frischen Früchten weiterhin die Alkalitätszahlen bestimmt werden, um festzustellen, inwieweit sich diese Werte für die Beurteilung der Marmeladen benutzen lassen.

Tabelle

No.	Art der Früchte (No. der Tabelle I)	In der Asche des Unlöslichen von 100 g Früchten sind enthalten:								
		Kalium-oxyd (K_2O)	Na-trium-oxyd (Na_2O)	Calciumoxyd (CaO)			Magne-sium-oxyd (MgO)	Eisen-oxyd (Fe_2O_3)	Phos-phor-säure (P_2O_5)	Schwe-felsäure (SO_3)
				Gesamt-menge	der Schwe-felsäure entspre-chend	als Phos-phat				
		g	g	g	g	g	g	g	g	g
1	Rote Johanisbeeren (No.6)	0,0246	Spuren	0,0188	0,0076	0,0112	0,0074	0,0007	0,0516	0,0109
2	Weiße „ (No.7)	0,0154	0,0041	0,0220	0,0020	0,0200	0,0079	0,0048	0,0559	0,0028
3	Erdbeeren (No. 3) . . .	0,0152	Spuren	0,0167	0,0055	0,0112	0,0075	0,0130	0,0323	0,0078

Tabelle I.

Art der Früchte		In Wasser Unlösliches	Gesamtasche	Asche im Wasserlöslichen	Phosphorsäure: Gesamtmenge	Phosphorsäure: im Wasserlöslichen	Phosphorsäure im Unlöslichen: aus der Differenz berechnet	Phosphorsäure im Unlöslichen: direkt bestimmt	Sand	Alkalität in ccm N. Säure für Gesamtasche von 100 g Früchten: alte Methode	Alkalität für Gesamtasche: nach Farnsteiner	Alkalität für Asche des Wasserlöslichen von 100 g Früchten: alte Methode	Alkalität für Asche des Wasserlöslichen: nach Farnsteiner
Erdbeeren	breiartig in Fässern aus Holland über Bentheim eingeführt	2,91	0,500	0,300	—	—	—	—	—	4,57	—	3,40	—
Himbeeren	breiartig in Fässern aus Holland über Bentheim eingeführt	5,44	0,590	0,464	—	0,0370	—	0,0398	0,064	4,15	—	4,70	—
Erdbeeren	in Bentheim geerntet	2,28	0,513	0,426	0,0610	0,0283	0,0327	0,0323	0,049	3,10	3,00	3,16	3,12
Rote Himbeeren	in Bentheim geerntet	9,57	0,665	0,502	0,0921	0,0234	0,0687	—	0,006	6,74	6,00	6,22	6,00
Waldhimbeeren	in Bentheim geerntet	9,09	0,596	0,480	0,0870	0,0340	0,0530	—	—	6,52	6,26	6,12	5,55
Rote Johannisbeeren	in Bentheim geerntet	6,26	0,558	0,447	0,0810	0,0302	0,0508	0,0516	0,010	4,74	4,30	5,32	4,98
Weiße Johannisbeeren	in Bentheim geerntet	6,34	0,632	0,508	0,0905	0,0348	0,0557	0,0559	0,039	4,60	3,68	5,34	4,95
Rote Johannisbeeren	in Bentheim geerntet	4,94	0,553	0,522	0,1116	0,0669	0,0447	—	—	4,06	3,02	4,73	4,00
Grüne Stachelbeeren	in Bentheim geerntet	3,49	0,455	0,443	0,0606	0,0333	0,0273	0,0270	0,005	4,12	3,60	4,60	4,22
Rote Stachelbeeren	in Bentheim geerntet	3,33	0,427	0,400	0,0701	0,0434	0,0267	—	—	3,24	2,50	3,80	3,13
Zum größten Teil von den Schalen befreite rote Stachelbeeren	in Bentheim geerntet	1,36	0,347	0,328	0,0663	0,0472	0,0191	—	0,008	2,32	1,67	2,72	2,00
Schwarze kleine Süßkirschen, entkernt	in Bentheim geerntet	2.46	0,788	0,736	—	—	—	—	—	10,56	9,80	9,23	8,83
Brombeeren	in Bentheim geerntet	6,91	0,544	0,400	0,0650	0,0240	0,0410	—	—	5,00	4,66	4,72	4,66
Preißelbeeren		4,25	0,338	0,278	0,0423	0,0161	0,0262	—	—	3,52	3,40	4,20	4,20

II.

Die nebenstehenden Basen des Unlöslichen von 100 g Früchten erfordern zur Bindung als Triphosphat im einzelnen folgende Mengen Phosphorsäure (P_2O_5): Kaliumoxyd (K_2O) g	Natriumoxyd (Na_2O) g	Calciumoxyd (CaO) g	Magnesiumoxyd (MgO) g	Eisenoxyd (Fe_2O_3) g	Phosphorsäure (P_2O_5): Gesamtmenge im Unlöslichen %	Erforderlich zur Bindung der gesamten Basen des Unlöslichen als Triphosphat %	Überschüssig im Unlöslichen %
0,0124	Spuren	0,0094	0,0087	0,0007	0,0516	0,0311	0,0205
0,0076	0,0031	0,0169	0,0092	0,0043	0,0559	0,0411	0,0148
0,0076	Spuren	0,0095	0,0087	0,0117	0,0323	0,0375	—

Beiträge zur Fruchtsaft-Statistik für 1907 und 1908.

Von

A. Juckenack.

Mitteilung aus der Staatlichen Anstalt zur Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln sowie Gebrauchsgegenständen für den Landespolizeibezirk Berlin.

In nachstehenden Tabellen sind die Befunde zusammengestellt, die in den Jahren 1907 und 1908 in der Anstalt bei der Untersuchung selbst hergestellter Fruchtsäfte erhalten wurden. Im vorigen Jahre hatten wir es übersehen, die Untersuchungsbefunde der 1907-er Fruchtsäfte der Zeitschrift für die statistische Zusammenstellung zu übersenden. Da aber gerade diese Säfte sehr eingehend untersucht worden sind, dürfte die nachträgliche Veröffentlichung der Befunde noch von statistischem Interesse und Wert sein.

Sämtliche Früchte sind dem hiesigen Handel entnommen. Sie dürften mit wenigen Ausnahmen in der Provinz Brandenburg gewachsen sein. Von weiteren Ausführungen zu den nachstehenden Tabellen glaube ich Abstand nehmen zu können.

I. Rohsäfte des Jahrganges 1907.

1. Himbeersäfte.

No.	Spezifisches Gewicht bei 15°		In 100 g Rohsaft						
	des Rohsaftes	des entgeisteten Saftes	Alkohol g	Extrakt direkt g	Extrakt indirekt g	Freie Säure ccm N.-Lauge	Freie Säure = Citronensäure g	Mineralstoffe g	Alkalität der Asche (ccm N.-Säure)
1	1,0164	1,0193	1,89	4,2960	5,17	30,01	1,92	0,4644	5,10
2	1,0151	1,0193	1,85	4,2960	4,81	27,74	1,71	0,4868	5,18
3	1,0130	1,0170	2,35	3,8640	4,50	25,64	1,65	0,4258	4,66
4	1,0103	1,0124	2,74	3,2076	3,98	18,24	1,17	0,4080	4,26
5	1,0120	1,0143	2,36	3,8460	4,24	25,34	1,62	0,4176	4,36
6	1,0128	1,0147	2,68	3,7940	4,60	16,08	1,61	0,4300	5,00
7	1,0143	1,0183	2,23	4,1990	4,78	24,14	1,54	0,4950	5,40
8	1,0113	1,0162	2,29	3,5760	4,03	15,77	1.57	0,4132	4,80
9	1,0128	1,0166	2,29	3,7660	4,42	25,14	1,60	0,4084	4,60
10	1,0133	1.0171	1,79	3,7110	4,30	23,64	1,40	0,5220	6,60
11	1,0145	1,0197	2,77	4,3800	5,09	29,89	1,90	0,6388	6,20
12	1,0127	1,0169	2,18	3,6940	4,34	23,26	1,48	0,4508	4,80
13	1, 115	1,0167	3,08	3,8510	4.40	25,14	1,60	0,4568	4,60
14	1,0118	1,0167	2,62	3,7930	4,31	22,14	1,40	0,4612	5,40
15	1,0101	1,0156	2,78	3,4540	3.95	22,89	1,46	0,4060	5,00
16	1,0124	1,0151	1,79	3,2650	4,08	26 64	1,70	0,4008	4,52
17	1,0-02	1,0230	1,78	4,7730	6,10	38,14	2,40	0,4780	5.04
18	1,0150	1,0183	1,91	3,6650	4,80	30,14	1,90	0,4120	4,60

2. Kirschsäfte.

No.	Spezifisches Gewicht bei 15° des Rohsaftes	Spezifisches Gewicht bei 15° des entgeisteten Saftes	In 100 g Rohsaft: Alkohol g	Extrakt direkt g	Extrakt indirekt g	Freie Säure ccm N.-Lauge	Freie Säure = Citronensäure g	Mineralstoffe g	Alkalität der Asche (ccm N.-Säure)
1	1,0122	1,0204	4,29	4,68	5,17	10,51	0,670	0,618	7,44
2	1,0185	1,0246	3,58	5,99	6,49	15,14	0,968	0,608	6,86
3	1,0206	1,0279	4,21	7,00	7,32	18,39	1,176	0,716	8,52
4	1,0220	1,0297	4,72	7,19	7,91	14,14	0,904	0,682	7,76

3. Erdbeersäfte.

1	1,0158	1,0169	0,41	3,3076	4,29	37,86	2,40	0,4640	5,16
2	1,0250	1,0251	0,62	5,4550	6,77	33,14	2,12	0,4320	4,36
3	1,0195	1,0220	1,04	4,5720	5,30	20,14	1,29	0,4880	4,24
4	1,0178	1,0204	1,19	4,4150	5,19	20,64	1,32	0,4220	4,18
5	1,0133	1,0163	1,42	3,3920	4,13	19,89	1,27	0,5510	5,50

4. Johannisbeersäfte.

1	1,0180	1,0204	1,47	4,278	5,38	37,14	2,37	0,5580	5,52
2	1,0165	1,0207	2,34	4,490	5,40	39,34	2,50	0,4908	5,00
3	1,0165	1,0203	1,84	4,430	5,17	38,26	2,40	0,5428	6,00
4	1,0194	1,0228	1,67	4,816	5,84	43,26	2,76	0,5718	5,40

II. Rohsäfte des Jahrganges 1908.

1. Himbeersäfte.

In 100 ccm No.	1	2	3	4	5	6	7	8
Mineralstoffe . . .	0,505	0,560	0,505	0,645	0,555	0,420	0,390	0,430 g
Alkalität der Asche .	6,32	6,86	5,63	7,46	6,22	4,46	4,26	5,58 ccmN.-Säure

No.	9	10	11	12	13	14	15
Mineralstoffe . . .	0.445	0,440	0,420	0,470	0,475	0,455	0,395 g
Alkalität der Asche .	5,24	5,54	5,38	5,50	5,70	5,47	5,02 ccmN.-Säure

2. Kirschsäfte.

In 100 ccm No.	1	2	3	4	5
Mineralstoffe . . .	0.435	0,430	0,515	0,640	0,635 g
Alkalität der Asche .	4,52	4,22	5,94	6,28	6,[illegible]0 ccm N.-Säure

3. Erdbeersäfte.

In 100 ccm No.	1	2	3	4	5
Mineralstoffe . . .	0,500	0,535	0,505	0,555	0,505 g
Alkalität der Asche .	5,88	5,04	4,76	5,12	4,68 ccm N.-Säure

Beiträge zur Fruchtsaft-Statistik.

Von

F. Härtel, P. Hase und W. Mueller.

Mitteilung aus der Kgl. Untersuchungsanstalt beim Hygienischen Institut der Universität Leipzig.

1. Aprikosen. Jahrgang 1907.

No.	Nähere Bezeichnung	In 100 g Substanz (ohne Steine)							
		Unlösliche Teile g	Löslicher Extrakt g	Säure als Äpfelsäure berechnet	Mineralstoffe des löslichen Extrakts g	Alkalität der Asche = ccm N.-Säure	Alkalitäts-Zahl	Spec. Drehung des Markes vor der Inversion	Spec. Drehung des Markes nach der Inversion
1	Französische Rosen-Aprikose	2,42	13,94	0,965	0,7750	9,31	12,0	+ 4,85°	+0,35°
2	Deutsche Aprikosen aus Hohnstädt bei Halle	2,57	12,26	1,89	0,6015	7,00	11,6	+ 2,45°	−1,00°
3	Ungarisches Aprikosenmark[1])	2,19	10,83	1,95	0,6720	6,87	10,2	+ 1,25°	−0,375
4	Französisches Aprikosenmark[1])	2,25	11,37	1,74	0,7050	6,75	9,6	+ 1,25°	−0,375

[1]) Als fertiges Mark erhalten.

2. Himbeeren. Jahrgang 1907.

No.	Nähere Bezeichnung	In 100 g Substanz				
		Unlösliche Teile g	Lösliche Extraktstoffe g	Mineralstoffe der löslichen Teile g	Alkalität der Asche = ccm N.-Säure	Alkalitäts-Zahl
1	Vetschau im Spreewald	11,07	5,08	0,4680	5,62	12,0
2	Bayerische Waldhimbeeren	13,15	3,67	0,5100	6,37	12,5
3	Leisinger „	11,99	3,62	0,4850	5,18	10,7
4	Schlesische Waldhimbeeren	17,64	3,98	0,5220	6,00	11,5
5	Waldhimbeeren von Grimma . . .	9,38	7,96	0,4565	5,56	12,2
6	Gartenhimbeeren aus Leipzig . . .	7,32	8,58	0,4620	4,86	10,5
7	„ „ Breda (Holland)	8,89	3,76	0,4650	5,19	11,1
8	„ „ Frohburg . .	5,95	9,06	0,3930	3,88	9,9
9	„ „ Grimma . . .	8,30	11,48	0,5080	5,31	10,4
10	„ „ Beucha . . .	6,65	10,24	0,3950	4,25	10,8

3. Himbeersaft. Jahrgang 1907.

Die Säfte sind aus den obigen Beeren hergestellt.

No.	Nähere Bezeichnung	In 100 ccm Saft				
		Extrakt g	Säure als Citronensäure[1]) berechnet	Mineralstoffe g	Alkalität der Asche (ccm N.-Säure)	Alkalitäts-Zahl
1	Vetschau im Spreewald	4,46	1,854	0,5300	6,12	11,5
8	Gartenhimbeeren aus Frohburg . .	3,25	1,356	0,4720	4,90	10,4
9	„ „ Grimma . . .	4,93	1,792	0,5668	6,35	11,2
10	„ „ Beucha . . .	4,81	1,184	0,4656	4,80	10,3

4. Himbeeren. Jahrgang 1908.

No.	Herkunft der Himbeeren	In 100 g Substanz						
		Unlösliche Teile g	Lösliche Extraktstoffe g	Zucker als Invertzucker g	Säure als Citronensäure[1]) g	Mineralstoffe der löslichen Extraktstoffe	Alkalität der Asche (ccm N.-Säure)	Alkalitätszahl
1	Frohburg in Sachsen . .	8,65	6,744	3.62	1,624	0,380	4,05	10,7
2	Furth in Bayern	19,66	3,726	0,52	1,750	0,354	4,10	11,6
3	Wolkenstein in Sachsen .	6,74	3,963	0,56	1,728	0,448	4,40	9,8
4	Pegau in Sachsen . . .	5,38	8,040	5,25	1,421	0,325	3,26	10,0

[1]) Wasserfrei.

Beitrag zur Fruchtsaft-Statistik.

Von

A. Gronover.

Mitteilung aus dem Untersuchungsamte der Stadt Mülhausen i. E.

Die nachfolgenden Analysen beziehen sich auf Himbeerrohsäfte der Jahrgänge 1907 und 1908, die dem Berichterstatter von einer Fruchtsaftpresserei zur Verfügung gestellt wurden; sie waren aus Himbeeren hergestellt, die aus Fässern von über 100 Liter Inhalt stammten.

No.	Nähere Bezeichnung	Spezifisches Gewicht bei 15°	In 100 ccm Saft				
			Alkohol g	Extrakt[1]) g	Freie Säure (= Äpfelsäure) g	Asche g	Alkalität der Asche = ccm N.-Säure
1	1907-er Waldhimbeeren aus den Süd-Vogesen	—	2,30	4,976	1,970	0,4976	6,9
2	1907-er Waldhimbeeren aus den Süd-Vogesen	—	2,29	4,095	1,770	0,4950	7,1
3	1908-er Waldhimbeeren aus dem südlichen Schwarzwald	1,0109	1.98	3,996	1,749	0,4488	5,95
4	1908-er Waldhimbeeren aus den Süd-Vogesen	1,0107	2,80	3,537	0,980	0,4105	5,8

[1]) Gewichtsanalytisch nach der Vorschrift für Wein bestimmt.

Referate.

Ernährungslehre.

J. Forster: Die Frage des kleinsten Eiweißbedarfs. (Bericht über den XIV. Internationalen Kongreß für Hygiene und Demographie zu Berlin 1907. 2, 332—236.) — Verf. spricht sich wie früher gegen die Herabsetzung der Eiweißmenge in der für Massenernährung bestimmten Kost aus. Eine nicht unwesentliche Rolle bei dem Aufbau und der Erhaltung des Körpers spielen anorganische Stoffe, die bei der Verbrennung der Organe als Asche in bestimmter Menge zurückbleiben; man kennt jedoch nicht die Mengen, die für den Körper notwendig sind. Von mehreren solcher Aschenbestandteile ist bekannt, daß sie nur in Verbindung mit Stickstoffsubstanzen aufgenommen werden können, z. B. Eisen, Kalk und Phosphorsäure, daß also das Aufnahmevermögen für freie Aschenbestandteile ziemlich eng begrenzt ist. Verf. hat dieses an Tierversuchen (Tauben), die einerseits mit Weizen, extrahiertem Weizen sowie letzteren und den extrahierten Aschenbestandteilen gefüttert wurden, nachgewiesen. Verf. verweist weiter auf die offenbar durch Zersetzung der Eiweißstoffe entstehenden Schutzstoffe, Verdauungsfermente u. s. w., die für die Funktion der Organe und das Befinden des Gesamtkörpers eine hervorragende Bedeutung besitzen. Es kann z. B. als erwiesen gelten, daß Verdauung und Ausnutzung des Fettes bei niedrigem Eiweißumsatze sich erheblich ungünstiger gestaltet, als bei eiweißreicher Nahrung. Für gewisse Schutzstoffe, die sogenannten „Opsonine", welche die Zerstörung eingedrungener Fremdkörper vorbereiten, sind vom Verf. in Gemeinschaft mit Fornet Versuche angestellt worden, die ergeben haben, daß die Produktion dieser Stoffe in quantitativen Beziehungen zu dem Eiweißumsatz des Körpers steht. Verf. faßt die Ergebnisse seiner Überlegungen und Versuche schließlich in folgende Punkte zusammen: 1. Neben Eiweiß, Fett und Kohlenhydraten bedarf der Mensch zum Aufbau und zur Erhaltung seiner Organe noch anderer Stoffe, z. B. der Aschenbestandteile. In den Nahrungsmitteln finden sich diese teilweise in Verbindung mit eiweißartigen Substanzen, oder sie stehen wenigstens in Beziehung zu dem Eiweiß. Es ist daher zu befürchten, daß bei niedriger Eiweißzufuhr die Ernährung auch durch Mangel an Aschenbestandteilen leidet. 2. Bei der Zersetzung des Eiweißes im Körper werden gewisse unentbehrliche Stoffe, die Abkömmlinge des Eiweißes, gebildet. Für einzelne davon ist nachgewiesen, für die anderen ist es wahrscheinlich, daß ihre Produktion im Verhältnisse zu dem Eiweißzerfalle im Körper steht. Es ist daher zu erwarten, daß bei niedrigem Eiweißumsatze leicht Störungen im Wohlbefinden und Erkrankungen infolge Mangels an den gennannten Stoffen eintreten. 3. Solange die Verhältnisse nach beiden Richtungen hin qualitativ und quantitativ nicht mehr als jetzt aufgeklärt sind, ist es von allgemein physiologischen und hygienischen Gesichtspunkten aus für die Zwecke der praktischen Ernährung ratsam, einen kräftigen Eiweißumsatz zu unterhalten und sich nicht auf das physiologische Mindestmaß zu beschränken, mit dem in einem gegebenen Falle das sogenannte Stickstoffgleichgewicht erhalten werden kann. *A. Behre.*

Robert Tigerstedt: Die Frage des kleinsten Eiweißbedarfs. (Bericht über den XIV. Internationalen Kongreß für Hygiene und Demographie zu Berlin 1907. 2, 337—319) — Der Körper bedarf für seine Ernährung einer völlig genügenden Menge potentieller Energie sowie anorganischer Bestandteile. Die Energiezufuhr hängt mit der Frage der notwendigen Eiweißgabe engstens zusammen. Zur Klärung der letzteren Frage sind vom Verf. zahlreiche Laboratoriumsversuche über den im Körper stattfindenden Stickstoff-Umsatz angestellt worden, wobei als Maß des Eiweißstoffwechsels die im Harn abgegebene Stickstoffmenge allein berücksichtigt wurde, während die im Kot abgeführte Stickstoffmenge wegen ihrer geringen Varia-

tionen außer acht gelassen wurde. Die Versuche wurden auf ein mittleres Körpergewicht von 70 kg berechnet und ergaben, daß der erwachsene Mensch bei einer Kost völlig leistungsfähig bleiben kann, welche bei genügendem Kaloriengehalt nur etwa 75 g Eiweiß brutto enthält, entgegen der Forderung Voit's von 118 g Eiweiß. Verf. stellt aber die Frage, ob es überhaupt notwendig ist, eine bestimmte Zahl für den täglichen Eiweißbedarf aufzustellen, denn bei allen Kostmaßen muß die Kost hinsichtlich der absoluten Energiezufuhr den von dem betreffenden Individuum auszuführenden Arbeitsleistungen entsprechen und hinsichtlich ihrer Beschaffenheit den geläufigen Anforderungen an Schmackhaftigkeit genügen. Verf. faßt seine Ergebnisse in folgenden Schlußsätzen zusammen: 1. Der Mensch kann das Stickstoffgleichgewicht behaupten und völlig leistungsfähig bleiben, auch wenn die Menge des genossenen Eiweißes erheblich geringer ist, als die von Voit in seinem Normalkostmaß für einen mittleren Arbeiter postulierte Menge. 2. Daraus folgt aber nicht, daß es bei der Feststellung eines Kostmaßes angezeigt wäre, die Eiweißzufuhr diesen Erfahrungen nach zu vermindern. 3. Im allgemeinen läßt sich wohl sagen, daß die Kost, wenn sie die berechtigten Anforderungen an ihre Menge und Beschaffenheit sonst erfüllt, auch Eiweiß in genügender Menge enthält. *A. Behre.*

Emil Abderhalden: Bemerkungen zur Bewertung der Resultate von Untersuchungen über den Eiweißstoffwechsel. (Zentralbl. f. d. gesamt. Physiol. u. Path. des Stoffwechsels [N.F.] 1906, No. 18; Chem. Zentralbl. 1907, I, 56.) — Der Eiweißstoffwechsel dürfte wie folgt verlaufen: Der erste Abschnitt des Eiweißstoffwechsels beginnt im Magendarm-Kanal, wo das artfremde Eiweiß in seine Bestandteile zerlegt wird, daran schließt sich sofort als zweiter Abschnitt der Aufbau zum arteigenen Eiweiß. Sehr wahrscheinlich gehen aus der Assimilation der Eiweißabbauprodukte zunächst die Serumeiweißkörper hervor, die dann im engeren Sinne die Nahrung der einzelnen Körperzellen bilden. Durch diese Einrichtung werden die letzteren völlig unabhängig von der Art der aufgenommenen Nahrung: die Körperzelle erhält beständig ein- und dieselbe Nahrung, nämlich die Serumbestandteile, und diese sind in erster Linie ein Produkt der Darmtätigkeit. Den dritten Abschnitt bildet die Entnahme des arteigenen Eiweißes durch die Körperzellen; ob hierbei ein weitgehender Abbau der Serumeiweißkörper erfolgt oder ob zur Aufnahme geringe Umlagerungen genügen, ist nicht bekannt. Der vierte Abschnitt des Eiweißstoffwechsels ist der endgültige Abbau des Zelleiweißes, der wohl in derselben Weise erfolgt wie im Darmkanal. *Max Müller.*

Jrving Fisher: Der Einfluß des Fleisches auf die Ausdauer. (Sonderabdruck des Yale Med. Journ. Mar. 1907.) — Die Versuche des Verf.'s erstreckten sich darauf, festzustellen, welche Bedeutung der Eiweiß- und Fleischnahrung in bezug auf die Ausdauer zukomme. Die Versuche wurden an 49 Personen angestellt, die aus Studenten, Ärzten, Krankenpflegern und Angestellten bestanden und von denen ein Teil Fleischesser waren, während ein anderer Teil aus Nichtfleischessern bestand. Die Ausdauerproben bestanden darin, erstens die Arme so lange als möglich horizontal zu halten, zweitens in tiefer Kniebeugung und drittens in Hochhebung des Beines bei Rückenlage. Die Versuche ergaben, daß die starken Fleischesser weit weniger Ausdauer zeigten als die Nichtfleischesser, sogar auch dann, wenn letztere eine sitzende Lebensweise führten. *Max Müller.*

Ernst Merres: Untersuchungen über die Wirkung der Enzyme der Pankreasdrüse und der Magenschleimhaut auf vegetabilische Eiweißstoffe. (Inaugural-Dissertation, Königsberg 1908.) — Die Arbeit beschäftigt sich mit einem Vergleich der künstlichen und natürlichen Verdauung. Zur künstlichen Verdauung wurden nicht die isolierten Fermente, sondern die entsprechenden Organ-

auszüge verwendet. Die Versuche wurden mit 3 Futtermitteln, Heu, Weizenkleie und Baumwollsaatmehl, vorgenommen. Die Versuche ergaben, daß bei der Behandlung mit saurem Magensaft während 48 Stunden unter Anreicherung des Salzsäuregehaltes von 0,2 bis auf 1,0% eine gleiche Menge Stickstoff gelöst wird, wie bei aufeinander folgender Behandlung mit saurer Pepsinlösung und alkalischer Trypsinlösung unter der Voraussetzung, daß bei der Einwirkung von Trypsin ein bestimmtes, aber je nach der Art des Futtermittels schwankendes Verhältnis zwischen Trypsin und Alkali vorhanden ist. Die Vorbehandlung mit Magensaft, welcher 0,2% Salzsäure enthalten muß, hat 8—12 Stunden, die Einwirkung der Trypsinlösung mindestens 2 und höchstens 8 Stunden zu dauern. Eine Entfettung der Futtermittel hatte bei der Pepsinverdauung keinen günstigen Einfluß, bei der Pepsin-Trypsin-Verdauung bewirkte sie eine Hemmung. Die künstliche und natürliche Verdauung führten zu gleichen Ergebnissen, wenn für die künstliche Verdauung der Futtermittel und des Kotes die gleichen Verfahren zur Anwendung kamen, nämlich 48-stündige Behandlung mit Magensaft mit bis zu 1% Salzsäure. *A. Scholl.*

E. Müller: Stoffwechselversuche an 32 Kindern im 3. bis 6. Lebensjahre mit besonderer Berücksichtigung des Kraftwechsels auf Grund direkter kalorimetrischer Bestimmungen. (Biochem. Zeitschr. 1907, **5**, 143—303.)

G. Franchini: Über den Ansatz von Lecithin und sein Verhalten im Organismus. (Biochem. Zeitschr. 1907, **6**, 210—225.)

H. Rozenblat: Experimentelle Untersuchungen über die Wirkung des Kochsalzes und des doppeltkohlensauren Natrons auf die Magensaftsekretion. (Biochem. Zeitschr. 1907, **4**, 500—541.)

Butter, Speisefette und Öle.

A. Windaus: Über Cholesterin. I. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1903, **36**, 3752—3758.) — Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Cholesterin entsteht ein krystallisierter Körper $C_{27}H_{42}N_2O_6$, welcher durch Reduktion und unter Abspaltung von Ammoniak in das Keton Cholestanonol $C_{27}H_{44}O_2$ übergeführt wird. Das Cholestanonol unterscheidet sich von seiner Stammsubstanz dadurch, daß die ungesättigte Gruppe .CH:C: in .CO.CH: übergegangen ist. Es enthält jedoch noch die sekundäre Hydroxylgruppe des Cholesterins; diese läßt sich durch Chromsäure zur Ketogruppe oxydieren und das entstehende Diketon $C_{27}H_{42}O_2$ ist als Cholestandion zu bezeichnen. Das letztere geht durch Einwirkung von Chromsäure in eine krystallisierte Monoketodicarbonsäure $C_{27}H_{42}O_5$, die Cholestanondisäure, über, welche die eine Ketogruppe des Cholestandions unverändert enthält, während an der anderen Ketogruppe eine Sprengung des Kohlenstoffskelettes stattgefunden hat. Aus der Formel folgt, daß die beiden Kohlenstoffatome, zwischen denen die Aufspaltung erfolgte, sich in einem Ringe befinden, und dieser Ring kann nur ein reduzierter sein. Da aber Diels und Abderhalden aus dem Cholesterin eine Säure $C_{20}H_{32}O_3$ ohne doppelte Bindung und sekundäres Hydroxyl erhielten, so läßt sich bei der Annahme, daß der Zerfall des Cholesterins an der Stelle seiner Doppelbindung stattfindet, die Formel des Cholesterins auflösen in $C_{20}H_{32}:C_7H_{12}O$, wobei in dem Rest $C_7H_{12}O$ ein reduzierter Ring mit einem sekundären Hydroxyl anzunehmen wäre.

A. Scholl.

A. Windaus: Über Cholesterin. II. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1904, **37**, 2027—2032.) — Die Oxydation des Cholestandions zur Cholestanondisäure $C_{27}H_{42}O_5$ (vergl. vorsteh. Referat) entspricht der Bildung der Kampfersäure aus Kampfer und beweist die Spaltung eines eine $CO.CH_2$-Gruppe enthaltenden Ringes an der Ketogruppe. Diese Auffassung wird bestätigt durch Oxydation des Cholestandions mit Ammoniumpersulfat, da letzteres nach Bayer und Villiger cyk-

lische Ketone in Oxysäuren bezw. die entsprechenden Lactone überführt, indem die Gruppe $CH_2.CO$ übergeht in $CH_2.OH$ und $COOH$, von denen die erstere weiter zu $COOH$ oxydiert werden kann, sodaß eine zweibasische Säure entsteht. Aus dem Cholestandion entsteht auf diese Weise zunächst eine δ-Oxyketocarbonsäure, bei der sich Carboxyl und Hydroxyl also in 1,5-Stellung zueinander befinden. Hieraus folgt, daß der ursprünglich im Cholesterin vorhandene Ring, bei dessen Aufspaltung die Säure entsteht, ein Pentamethylenring sein muß. Die Oxyketosäure geht bei weiterer Oxydation in die bereits bekannte Cholestanondisäure über, welche ihrerseits ein Anhydrid bildet, indem ihre beiden Carboxyle in 1,5-Stellung zueinander stehen. — Das Vorkommen eines reduzierten Ringes im Cholesterin stellt seine Beziehung zum Petroleum in ein besonderes Licht. Ebenso wie Mauthner und Suida bei der Destillation von Cholesterilen und Cholesterylchlorid ein dem hochsiedenden Petroleum ähnliches Destillat erhielten, so konnte auch Verf. bei der Destillation von Cholesterin mit Borsäureanhydrid und von Cholesterylacetat ohne Zusatz ein dem Petroleum ähnliches Gemisch von Kohlenwasserstoffen erhalten. Wenn nun das Fett als Quelle für das Petroleum anzusehen ist, so nimmt an der Bildung des letzteren auch das weitverbreitete Cholesterin teil und die gesättigten cyklischen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}, welche in wechselnder Menge im Petroleum vorkommen, stehen möglicherweise in nahem Zusammenhang zum Cholesterin. *A. Scholl.*

A. Windaus und **G. Stein:** Über Cholesterin. III. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1904, **37**, 3699—3708.) — Wenn im Cholestanonol die Hydroxylgruppe mittels Phosphorpentachlorids durch Chlor ersetzt wird, so gibt das so gebildete Chlorcholestanon mit heißer Salpetersäure eine Chlordicarbonsäure $C_{27}H_{43}ClO_4$. In dieser läßt sich das Chloratom mittels Kalilauge durch die Hydroxylgruppe ersetzen. Die so entstehende Oxydicarbonsäure $C_{27}H_{44}O_5$ gibt mit Chromsäure über eine Ketodicarbonsäure $C_{27}H_{42}O_5$ unter Aufspaltung eines Ringes eine Tetracarbonsäure $C_{27}H_{42}O_8$. Die Oxydicarbonsäure enthält daher die Hydroxylgruppe wahrscheinlich weder in α-, noch in β-Stellung zu einer der Carboxylgruppen. Aus der Entstehung der Tetracarbonsäure folgt, daß in dem Cholesterin noch ein zweiter reduzierter Ring vorhanden ist, welcher die Doppelbindung enthält. Da aber diese zweifellos gesättigte Säure $C_{27}H_{42}O_8$ noch sechs Atome Wasserstoff weniger enthält als die entsprechende Säure der Paraffinreihe, so müssen in ihrem Molekül noch weitere Ringe vorhanden sein; dabei kann es sich nur um drei reduzierte Ringe handeln, da bei Gegenwart eines Benzolringes schon acht Atome Wasserstoff weniger als bei dem entsprechenden aliphatischen Derivat vorhanden sein müssten. Hiernach besteht das Cholesterinmolekül aus fünf reduzierten Ringen, von welchen einer eine Doppelbindung, ein anderer eine sekundäre Hydroxylgruppe enthält. Da die Harzsäuren dem Cholesterin verwandt zu sein scheinen, weil sie fast alle Cholesterinreaktionen geben, so ist es wahrscheinlich, daß dem Cholesterin ein mit dem reduzierten Reten, welches in der Abietinsäure nachgewiesen wurde, verwandter Kohlenwasserstoff mit fünf Ringbildungen zugrunde liegt. Demnach wäre das Cholesterin als ein kompliziertes Terpen aufzufassen. *A. Scholl*

A. Windaus: Über Cholesterin. IV. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1904, **37**, 4753—4756.) — Beim Behandeln mit Brom in essigsaurer Lösung gibt die Cholestanondisäure $C_{27}H_{42}O_5$ eine bromierte Säure $C_{27}H_{41}O_5Br$. Diese Brom-Cholestanondisäure, in welcher für das Bromatom die Orthostellung zur Carboxylgruppe anzunehmen ist, verliert leicht Bromwasserstoff, indem sie in eine Lactonsäure $C_{27}H_{40}O_5$ übergeht. Hieraus ergibt sich, daß das Bromaton in γ- (oder vielleicht in δ-) Stellung zu einer der beiden Carboxylgruppen steht. Wird diese Laktonsäure mit überschüssiger starker Kalilauge einige Zeit erwärmt, so geht sie in eine ander isomere Oxyketodicarbonsäure über, die nicht mehr zur Laktonbildung befähigt ist.

Dieses Verhalten läßt sich so erklären, daß in der ersten Oxyketodicarbonsäure die Hydroxyl- und Carboxylgruppe in cis-Stellung zueinander stehen, während sie sich in der zweiten, kein Lakton bildenden Säure in cis-trans-Stellung befinden. Derartige geometrische Isomere können auch bei Additionen an die Doppelbindung des Cholesterins auftreten, wie die Existenz von zwei Cholestendibromiden und zwei Cholesterylacetatdibromiden zeigt. Im Gegensatz zu den Resultaten von Diels und Abderhalden, wonach das Cholesterin ein α-β-ungesättigter Alkohol wäre, deuten die Befunde des Verf.'s darauf hin, daß sich die doppelte Bindung in größerer Entfernung von der Hydroxylgruppe befindet. *A. Scholl.*

A. Windaus: Notizen über Cholesterin. V. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1906, **39**, 518—523.] — Das von Diels und Abderhalden durch Erhitzen von Cholesterin mit Kupferoxyd erhaltene Cholestenon läßt sich auch in der Weise gewinnen, daß man die Doppelbindung des Cholesterins durch Addition von zwei Bromatomen schützt, das Dibromcholesterin zum Dibromcholestenon oxydiert und dem letzteren mit Zinkstaub das Brom entzieht. Hieraus folgt, daß bei der bei hoher Temperatur verlaufenden Reaktion von Diels und Abderhalden keine Umlagerung innerhalb des Moleküls stattfindet. Die Überführung des Cholesterins in das Dibromcholesterin mittels Broms in Eisessiglösung kann auch zum Nachweis des Cholesterins und zu seiner Unterscheidung von Phytosterin benutzt werden. Allerdings verhalten sich ähnlich wie das Cholesterin auch einige seiner Ester, z. B. Cholesterylacetat und Cholesterylchlorid, gegen Brom. Das Cholestenon unterscheidet sich vom Cholesterin durch seine Beständigkeit gegen Chromsäure, welche das letztere leicht in Oxycholestenon überführt. Gegen Kaliumpermanganat ist dagegen das Cholestenon wesentlich unbeständiger als das Cholesterin. Mit starker Salpetersäure bildet das Cholestenon ein Nitroderivat, welches vielleicht mit dem von Latschinoff beschriebenen Trinitrocholesterilen identisch ist. Verf. beschreibt auch ein Anlagerungsprodukt von Piperidin an das Cholestenon. Bei der Reduktion des Cholestenons mit Natriumamalgam ensteht ein dimolekulares Produkt, welches ungesättigt ist und keine Ketoneigenschaften zeigt. Dieses Ergebnis widerspricht der Annahme von Diels und Abderhalden, daß das Cholestenon ein α-β-ungesättigtes Keton sei. Denn nach Harries geben nur α-β-ungesättigte Ketone zum Teil dimolekulare gesättigte Diketone, während andere ungesättigte Ketone sich normal verhalten, d. h. ungesättigte Pinakone liefern. *A. Scholl.*

A. Windaus: Über Cholesterin. VI. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. **1906**, **39**, 2008—2014.) — Verf. hat die Frage der Stellung der Doppelbindung im Cholesterin, welche von Diels und Abderhalden als α-β-Stellung angesehen wird, nachgeprüft durch Behandlung des dem Cholesterin entsprechenden Ketons, des Cholestenons, mit neutraler Kaliumpermanganatlösung, welche die meiste Gewähr gegen intramolekulare Bindungsverschiebungen bietet. Er gelangte so zu einer gesättigten Ketomonocarbonsäure $C_{26}H_{42}O_3$, welche weiter zu einer Tricarbonsäure $C_{26}H_{42}O_6$ oxydiert werden kann, indem die zyklisch gebundene Ketogruppe unter Ringsprengung in die Carboxylgruppe übergeht. Die Entstehung der Ketonsäure $C_{26}H_{42}O_3$ läßt sich mit der α-β-Stellung der Doppelbindung zur Hydroxylgruppe nicht in Einklang bringen, da sich kein Reaktionsverlauf konstruieren läßt, bei dem ein α-β-ungesättigtes Ringketon der fraglichen Art in eine um ein Kohlenstoffatom ärmere gesättigte Ketomonocarbonsäure mit zyklisch gebundenem Carboxyl übergeht. Verf. gibt daher folgende Deutung der Reaktion: Im Cholestenon ist eine endständige Gruppe $CH:CH_2$ anzunehmen. Bei der Einwirkung des Permanganats wird als Zwischenprodukt die (tatsächlich in geringer Menge isolierte) Säure $C_{27}H_{44}O_4$ gebildet, in welcher die obige Gruppe zu $CH(OH).COOH$ oxydiert ist. Die letztere wird weiter unter Abspaltung von Kohlendioxyd oxydiert, sodaß eine um ein Kohlenstoffatom ärmere Säure ent-

steht. Wenn diese Interpretation richtig ist, so muß sich die Doppelbindung im Cholesterin in einer offenen Kette befinden, während die Ketogruppe des Cholestanonols, die aus der doppelten Bindung hervorgeht, zyklisch gebunden ist. Demnach scheint entweder bei der Bildung des Cholestanons oder bei der des Cholestanonols eine Umlagerung bezw. Bindungsverschiebung einzutreten. *A. Scholl.*

A. Windaus: Über Cholesterin. VII. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1906, **39**, 2249—2262.) — Diese Arbeit befaßt sich mit dem von Mauthner und Suida durch Oxydation des Cholesterins mit Chromsäure dargestellten Oxycholestenon, welches das dem α-Oxycholestenol, einem ungesättigten sekundären Alkohol von der Formel $C_{27}H_{42}O_2$, entsprechende Keton ist und daher die Formel $C_{27}H_{40}O_2$ hat. Der Umstand, daß das Oxycholestenon einen Äthyläther bildet, würde für das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe sprechen, welche nach der Beständigkeit gegen Chromsäure tertiärer Natur sein müßte. Während aber in tertiären Alkoholen beim Erhitzen mit Zinkstaub im Rohr das Hydroxyl durch Wasserstoff ersetzt wird, führte die Reduktion beim Oxycholestenon zu dem bereits früher auf anderem Wege erhaltenen Cholestandion, $C_{27}H_{42}O_2$, das Oxycholestenon enthält demgemäß anscheinend keine tertiäre Hydroxylgruppe. Der Übergang des Oxycholestenons in das Cholestandion beweist, daß ersteres ein ungesättigtes Diketon ist, dessen Ketogruppen in zwei verschiedenen hydrierten Ringen stehen. Die Doppelbindung ist in α-β-Stellung mindestens zu einer der beiden Ketogruppen anzunehmen. Die erwähnte Bildung eines Oxycholestenonäthyläthers ist dadurch zu erklären, daß die eine der beiden Ketogruppen nach der Enolform reagiert. — Das Oxycholestenon addiert leicht 1 Mol. Brom; aber auch das Cholestandion gibt ein Dibromsubstitutionsprodukt, welches mit dem ersteren identisch ist. Im Oxycholestenondibromid stehen die beiden Bromatome in 1,2-Stellung, da sie an die Doppelbindung addiert sind, andererseits steht jedes Bromatom auch in α-Stellung zu einer Ketogruppe; das Dibromid muß daher die Gruppe .CO.CHBr.CHBr.CO. enthalten, das Oxycholestenon wäre demnach ein ungesättigtes Diketon mit der Gruppe .CO.CH:CH.CO. und das Cholestandion das entsprechende gesättigte Diketon. Daß die Ketogruppen tatsächlich in 1,4-Stellung stehen, konnte durch Reaktion des Oxycholestenons mit Hydrazin und o-Phenylendiamin bewiesen werden. — Bei der Oxydation des Cholesterylacetats entsteht nach Mauthner und Suida das Acetat einer dem α-Oxycholestenol isomeren Substanz, des β-Oxycholestenols. Da nun das α-Oxycholestenol ein Diketon ist, so lag die Vermutung nahe, daß auch β-Oxycholestenol ein solches sei, was durch den Versuch auch bestätigt wurde. — Bei der Wasserabspaltung aus Cholesterin, welche das Cholesterilen gibt, muß entweder ein neuer Ring oder eine zweite Doppelbindung gebildet werden. Versuche zeigten, daß das Cholesterilen nur einfach ungesättigt ist, daß also bei seiner Bildung ein neuer Ringschluß stattgefunden hat und daß sein Verhalten demnach kein Argument zugunsten der α-β-Stellung der Doppelbindung im Cholesterin bildet. Beim Übergang des Cholesterins in Oxycholestenon handelt es sich um eine komplizierte, anormale Reaktion. Die Doppelbindung des Oxycholestenons entspricht nicht derjenigen des Cholesterins. Oxycholestenon und Cholestandion sind γ-Diketone, deren eine Ketoguppe aus der sekundären Hydroxylgruppe des Cholesterins, deren andere Ketogruppe aus der Doppelbindung hervorgeht. Beide Ketogruppen stehen in zwei hydrierten verschiedenen Ringen. Es ist wahrscheinlich, daß das Cholesterin die Doppelbindung in einer offenen Kette mit der endständigen Gruppe $.CH:CH_2$ enthält. Bei der Bildung des Oxycholestenols und des Cholestanonols müßte also ein neuer Ringschluß stattfinden. *A. Scholl.*

A. Windaus: Über Cholesterin. VIII. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1907, **40**, 257—261.) — Bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat erweist sich das Cholesterin in neutraler Lösung beständig, in alkalischer Lösung dagegen entsteht ein

neutraler Körper von der Formel $C_{27}H_{46}O_3$. Dieser Körper ist kein Keton, da er gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin indifferent ist; dagegen liefert er ein Diacetat und ein Dipropionat, enthält also mindestens zwei Hydroxylgruppen. Bei Behandlung mit Chromsäure verliert er vier Wasserstoffatome und gibt die Verbindung $C_{27}H_{42}O_3$, welche mit dem von Mauthner und Suida dargestellten Oxycholestendiol isomer ist und ebenso wie das letztere durch Abspaltung von ein Mol. H_2O in Oxycholestenon übergeführt wird. Das letztere ist ein ungesättigtes γ-Diketon, die Verbindung $C_{27}H_{42}O_3$ daher ein gesättigter Diketoalkohol, indem an die Stelle der Doppelbindung des Oxycholestenols ein Mol. H_2O angelagert ist, und der Körper $C_{27}H_{46}O_3$ demnach das dem Diketoalkohol entsprechende Triol, dessen sämtliche Sauerstoffatome also in Form von Hydroxylgruppen vorhanden sind. Der dem Oxycholestendiol isomere Körper $C_{27}H_{42}O_3$ zeigt ein dem ersteren sehr ähnliches Verhalten: beim Behandeln mit alkoholischer Salzsäure oder Schwefelsäure entsteht nicht Oxycholestenon, sondern ein Äthyläther desselben, welcher sich als Enoläther mit Essigsäure leicht verseifen läßt und hierbei in Oxycholestenon übergeht.

A. Scholl.

A. Windaus: Über Cholesterin. IX. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1907, **40**, 2637—2639.) — Bei den früheren Untersuchungen verhielten sich mehrere der erhaltenen Produkte so, als ob sie sich von einem zyklischen Umwandlungsprodukt des Cholesterins ableiteten. Ein solches zyklisches Isomeres des Cholesterins wurde nun tatsächlich erhalten durch Behandlung des Cholesterins mit fertig gebildetem Natriumamylat. Der neue Körper erweist sich gegenüber Brom als völlig gesättigt und gibt die üblichen Farbenreaktionen der Cholesterinderivate nicht mehr. Dieses „Cyklo-Cholesterin" hat sich nun als identisch erwiesen mit dem von Diels und Abderhalden und von Neuberg durch Behandlung des Cholesterins mit siedendem Amylalkohol und Natrium erhaltenen Körper, welchen diese Forscher als ein Reduktionsprodukt auffaßten und demgemäß als α-Cholestanol bezw. Dihydrocholesterin bezeichneten. Bei der Reaktion mit Natrium und Amylalkohol findet daher nicht eine Reduktion, sondern eine Umlagerung innerhalb des Moleküls statt. Versuche mit dem Koprosterin, welches bei der Darmfäulnis aus dem Cholesterin durch einen Reduktionsprozeß entstehen soll, ergaben, daß dasselbe entgegen der Annahme von Neuberg nicht identisch ist mit dem α-Cholestanol (bezw. Cyklo-Cholesterin).

A. Scholl.

A. Windaus: Über Cholesterin. X. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1908, **41**, 611—621.) — Nach den bisherigen Untersuchungen ist das Cholesterin ein einwertiger sekundärer Alkohol, dessen CH(OH)-Gruppe zwischen 2 Methylengruppen in einem hydrierten Ringe steht. Es enthält eine Doppelbindung, welche die δ, ε- (oder ε, ζ-) Stellung zur Hydroxylgruppe einnimmt und einer endständigen Vinylgruppe angehört. Diese Ansicht ist durch die Versuche des Verf.'s bestätigt worden. Er erhielt aus der durch Aufspaltung des hydrierten Ringes an der sekundären Alkoholgruppe entstehenden Dicarbonsäure $C_{27}H_{44}O_4$ durch Oxydation mit Permanganat eine Tricarbonsäure $C_{27}H_{40}O_8$ und bei Verwendung von nur 3 Atomen Sauerstoff eine zweibasische Säure $C_{27}H_{40}O_5$. Die letztere addiert leicht 2 Atome Wasserstoff und gibt eine krystallisierte Dicarbonsäure $C_{27}H_{42}O_5$, welche für eine Doppelbindung in der Säure $C_{27}H_{40}O_5$ in α, β-Stellung zu einer negativen Gruppe spricht, sodaß letzere als eine α, β- ungesättigte Ketodicarbonsäure anzusehen ist. Die Säure $C_{27}H_{40}O_5$ liefert bei der Oxydation mit 3 Atomen Sauerstoff dieselbe Säure $C_{27}H_{40}O_8$, welche aus der Säure $C_{27}H_{44}O_4$ mit 6 Atomen Sauerstoff entsteht und eine gesättigte Tricarbonsäure ist. Diese liefert ein Monoxim und enthält also mindestens eine Ketogruppe, doch ist es sehr wahrscheinlich, daß auch das achte Sauerstoffatom in Form von Carbonyl vorhanden ist in der Weise, daß die Ketogruppen sich in α-, α'-Stellung

zu den Carboxylen befinden. Hierfür spricht die leichte Oxydierbarkeit der Säure $C_{27}H_{40}O_8$ durch Chromsäure zu der krystallisierten Tricarbonsäure $C_{25}H_{40}O_6$. Diese letztere läßt sich weiter zu noch unbekannten wasserlöslichen Säuren oxydieren.

A. Scholl.

Gewürze.

Charles H. La Wall: Eine Modifikation des Martin'schen Butterfarbenachweises zum Nachweis von zugesetzten Farbstoffen in Gewürzen. (Amer. Journ. Pharm. 1907, **79**, 326—327.) — Das Martin'sche Verfahren zum Nachweise von Farbstoffen in Butter beruht auf Ausschütteln mit einem Gemisch von 2 Teilen Schwefelkohlenstoff und 15 Teilen Alkohol. Der Verf. hat das Verfahren für Gewürze angewendet, welche wie Capsicum und Senf oft mit öllöslichen Teerfarbstoffen und gewissen Pflanzenfarbstoffen künstlich gefärbt werden. Die Schwierigkeit dabei war, eine Trennung der Schichten herbeizuführen; eine solche wurde durch Zusatz eines flüssigen Fettes erreicht. Man verfährt also so, daß man 2 g des verdächtigen Gewürzes mit 15 ccm Alkohol und 2 ccm Schwefelkohlenstoff tüchtig schüttelt, dann 5 ccm geschmolzenes Schweinefett oder Paraffinöl zusetzt und nochmals einige Minuten lang kräftig schüttelt. Beim Stehen scheidet sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, von denen die alkoholische abgetrennt, filtriert und dann zur Prüfung auf gelöste Farbstoffe in üblicher Weise verwendet wird. *C. A. Neufeld.*

K. Teichert: Über die Untersuchung und Beurteilung von Safran für milchwirtschaftliche Zwecke. II. Teil. — (Milchwirtschaftl. Zentralbl. 1908, **4**, 108—111). — Die Bestimmung der Farbstärke des Safrans nach Dowzard (**Z.** 1970, **15**, 748) sowie nach der gemeinsamen Vorschrift des Deutschen, Schweizerischen, Belgischen und Japanischen Arzneibuches (0,3 g über Schwefelsäure getrockneter Safran werden mit 300 g destilliertem Wasser einige Stunden unter öfterem Schütteln maceriert; wird 1 ccm mit 100 g Wasser versetzt, so soll letzteres rein und deutlich gefärbt erscheinen) können keinen Anspruch auf unbedingte Genauigkeit machen. Verf. empfiehlt daher auf Grund von angestellten Nachprüfungen das von W. Scheitz (**Z.** 1907, **14**, 239) angegebene Verfahren zur Wertbestimmung des Safrans. *P. Buttenberg.*

P. Grandmont: Verfälschung von Pimentpulver (rotem Pfeffer). (Journ. Pharm. Chim. 1908, [6] **27**, 522—523.) — Verf. berichtet über zwei im Handel vorgefundene Ersatz- bezw. Fälschungsmittel des Pimentpulvers, Pimientina und Piment neuf. Die Untersuchung der Produkte ergab, daß sie sehr wenig echten Piment enthalten, eine große Menge sehr fein gemahlener Weizenkleie und etwas Öl, welches gestattet, einen künstlichen Farbstoff (Diazofarbstoff) in der Masse gleichmässig zu verteilen. Die Fälschung wird organoleptisch wie auch mikroskopisch leicht erkannt; außerdem gibt Verf. folgende einfache Probe zur Erkennung des gefälschten Pimentes an: Ein wenig von dem verdächtigen Piment wird mit Benzin geschüttelt, das Pulver absitzen gelassen, die Flüssigkeit abgegossen und mit dem gleichen Volumen reiner oder gewöhnlicher Schwefelsäure versetzt. In beiden Fällen geht die rote Farbe in Violett, Blau, Grün etc. über; nach $^1/_2$ Minute langem Schütteln gibt man zu der Flüssigkeit das 10-fache Volumen Wasser und schüttelt wiederum. Lag reiner Piment vor, so nimmt die Flüssigkeit eine gelbliche Farbe an, lag falscher Piment oder eine Mischung mit solchem vor, so erscheint wieder die ursprüngliche Rosafärbung.

H. Röttger.

Franz Litterscheid: Muskatin. (Jahresbericht des Untersuchungsamtes Hamm i. W. 1907, 5.) — Ein so bezeichnetes, den Metzgern als Ersatz für Macis geliefertes Erzeugnis bestand aus mit Macisöl aromatisiertem Maisgries. *C. Mai.*

H. Kreis: Wachholderlatwerge. (Bericht des Kantonalen chemischen Laboratoriums Basel-Stadt 1907, 32.) — Zur Beantwortung der Frage, ob bei der Bereitung von Wachholderlatwergen, die 1,5—3,5 % Saccharose enthielten, solche zugesetzt worden sei, wurden in Wachholderbeeren Zuckerbestimmungen vor und nach der Inversion ausgeführt und festgestellt, daß Saccharose normalerweise nicht vorhanden ist. In den untersuchten Wachholderbeeren fanden sich 30,8 % Invertzucker, auf lufttrockene Beeren berechnet. *C. Mai.*

Bier.

A. Kleinschmidt: Zur Kenntnis des Hordeins. (Zeitschr. ges. Brauw. 1908, **31**, 34—36.) — Um festzustellen, ob das Hordein, ein Eiweißkörper der Gerste, welcher bei der Malzbereitung eine Hauptrolle zu spielen scheint, als identisch mit dem Gliadin aus Weizen und Roggen betrachtet werden kann, und um dessen Abbauprodukte zu studieren, stellte Verf. eine größere Menge dieses Eiweißkörpers durch Extraktion von Gerstenmehl mit 70%-igem Alkohol her und unterwarf das Präparat einer totalen Analyse nach den Methoden von Fischer und von Kossel und Kutscher. Die Ergebnisse sind mit den nach gleicher Methode untersuchten Gliadin aus Weizen und Zein aus Mais zusammengestellt:

	Gliadin	Hordein	Zein
Glykokoll	0,68	0	0
Alanin	2,66	1,34	0,5
Aminovaleriansäure	0,33	1,4	vorhanden
Leucin	6,00	7,00	11,25
α-Prolin	2,4	5,88	1,49
Phenylalanin . .	2,6	5,48	6,96
Glutaminsäure . .	31,5	41,32	11,78
Asparaginsäure .	1,24	1,32	1,04
Serin	0,12	0,10	—
Histidin	1,7	0,51	0,81
Arginin	3,4	3,14	0
Lysin	0	0	10,06
Tyrosin	2,37	4,00	2,56
Ammoniak . . .	—	4,34	—

Es ergibt sich hieraus, daß Hordein und Gliadin nicht identisch sind, sondern daß das Hordein ein der Gerste charakteristischer Körper ist, wenn auch diese Körper unter sich nahe Verwandte sind. Der hohe Gehalt des Haupteiweißkörpers der Gerste, des Hordeins, an Glutaminsäure erklärt auch die schon lange im Bier gefundenen beträchlichen Mengen von Bernsteinsäure durch die Gärung. *J. Brand.*

E. Jalowetz: Zur Kenntnis der Enzyme der ungekeimten Gerste. (Die Brau- und Malzindustrie 1908, **9**, 179—183.) — Die ungleiche Verteilung der Stickstoffsubstanzen im Gerstenkorne berechtigt zu der Annahme, daß die Enzyme im ruhenden Gerstenkorne zum größten Teil auf das untere, den Keimling einschließende Ende begrenzt sein müssen. Demzufolge wurden Versuche hinsichtlich des amylohydrolytischen und invertierenden Enzymes vorgenommen, deren Ergebnisse sich in folgender Weise zusammenfassen lassen: 1. In der ruhenden Gerste ist ein diastatisches Enzym vorhanden, das Stärkekleister zu verflüssigen und teilweise zu verzuckern vermag. 2. In der ruhenden Gerste ist ein invertierendes Enzym nachweisbar. 3. Die beiden Enzyme sind im Gerstenkorne nicht gleichmäßig verteilt, sondern zum größten Teil auf das untere Kornende, das Keimende, beschränkt. 4. Die Enzyme der ruhenden Gerste spielen jedenfalls schon beim Beginnen der Keimprozesse eine wichtige Rolle. *J. Brand.*

O. Wenglein: Zur Bestimmung des Stärkegehaltes in Gersten durch Polarisation. (Zeitschr. ges. Brauw. 1908, **31**, 53—56.) — Bei dieser sonst gut bewährten Methode der Stärkebestimmung wirken nur die Salzsäuredämpfe lästig. Dieselben lassen sich nach den Versuchen des Verf.'s vermeiden, wenn man statt der Salzsäure zum Aufschließen des Gerstenmehls Schwefelsäure anwendet. 2,5 g des Gerstenmehls werden mit 10 ccm Wasser fein zerrieben und dann mit 20 ccm Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,70 angerührt. Nach 15 Minuten langem Stehen wird das Gemenge mit einer Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,30 quantitativ in einen 100 ccm-Kolben gebracht, nach Zusatz von 5 ccm 4%-iger Phosphorwolframsäure mit der verdünnten Schwefelsäure bis zur Marke aufgefüllt und nach kräftigem Durchschütteln durch ein Faltenfilter filtriert. Diese Methode hat auch noch den Vorteil, daß auch nach achtstündigem Stehen des Filtrates keine Verminderung des Drehungswinkels eintritt. Der Stärkefaktor für die Schwefelsäurelösungen beträgt 191,7. — Vergl. Z. 1908, **16**, 509. *J. Brand.*

O. Wenglein: Die Beziehungen des Stärkegehaltes der Gerste zu deren Proteingehalt und Korngröße. (Zeitschr. ges. Brauw. 1908, **31**, 257—261.) — H. Wichmann (Die Brau- und Malzindustrie 1908, 56) hat den Satz aufgestellt, daß der Stärkegehalt der Gerste mit dem Korngewicht steigt und fällt, sodaß man vom 1000 Körner-Gewicht direkt auf den Stärkegehalt schließen kann, und daß im Gerstenkorne der mittlere Stärkegehalt mit dem mittleren Proteingehalt des Einzelkorns steigt. Verf. hat, von den gleichen Gesichtspunkten ausgehend, eine Reihe von Gersten untersucht und im allgemeinen den Satz, daß mit der Korngröße das 1000 Körner-Gewicht und der Stärkegehalt im Korn steigt, bestätigt gefunden. Vorbedingung hierbei wird für die Begutachtung der Gersten stets ein gleichmäßiges Gewächs und Sortenreinheit sein, Bedingungen, die von wenigen der deutschen Provenienzen erfüllt werden. Beziehungen zwischen dem Eiweißgehalt des Einzelkornes zu dessen Stärkegehalt ließen sich jedoch nicht aufstellen, weder in den Mittelwerten noch in den Einzelwerten, sodaß hier von einer Gesetzmäßigkeit keine Rede sein kann. Es bestätigte sich auch hier die oft gemachte Beobachtung, daß mit dem Sinken der Durchschnittsstärkewerte der Eiweißgehalt steigt. *J. Brand.*

J. S. Ford und **J. M. Guthrie:** Beiträge zur Biochemie der Gerste. (Journ. of the Inst. of Brew. 1908, 61; Wochenschr. Brauerei 1908, **25**, 164—168 und 180—184.) — In ausführlichen Untersuchungen wurden die Umstände studiert, die die Extraktion der Gerstendiastase beeinflussen. Hierbei wurden der Einfluß der Zeit, der Konzentration, der Temperatur sowie einer Reihe von Salzen unter verschiedenen Bedingungen berücksichtigt. Ob die „Translokationsdiastase", die man nach den verschiedenen Extraktionsmethoden erhält, aus einem oder mehreren diastatischen Enzymen besteht, muß der Entscheidung durch weitere Versuche anheimgestellt bleiben. *J. Brand.*

A. Reichard: Die Einwirkung von Formaldehyd auf Stärke. (Zeitschr. ges. Brauw. 1908, **31**, 161—163.) — Wie Natronlauge und Schwefelsäure lösend und hydrolysierend auf Stärke einwirken und deshalb auch zum Aufschließen von Gerste behufs Extraktbestimmung verwendet werden, in ähnlicher Weise wirkt auch Formaldehyd. Bei Verkleisterungsversuchen mit Formaldehydlösungen trat stets eine Erniedrigung der Verkleisterungstemperatur ein. Diese Temperatur ist abhängig sowohl von der Konzentration der Formaldehydlösung, wie auch von der Zeitdauer der Einwirkung des Aldehyds. Die Verkleisterung der Stärke kann sich unter Umständen schon bei gewöhlicher Temperatur vollziehen. Infolge seiner Fähigkeit, die Stärke zu hydrolysieren, dürfte der Formaldehyd schon in starker Verdünnung zum Aufschließen von Rohfrucht zwecks Laboratoriumsanalyse sowie von schwer verzuckerbarer Stärke, z. B. der Treber, gute Dienste zu leisten imstande sein. *J. Brand.*

A. Reichard und **G. Purrucker:** Die Bestimmung des Gerstenextrakts nach der Formalinmethode. (Zeitschr. ges. Brauw. 1908, **31**, 185—186.) — Diese Methode, welche das 15-stündige Stehenlassen des Gerstenschrotes erspart, haben Verff. an 90 Gersten zur Verwendung gebracht. 25 g fein gemahlenes Gerstenschrot werden mit 30 ccm kalt bereitetem filtriertem Malzauszug, den man der abgewogenen Menge von 100 ccm entnimmt, sowie mit 50 ccm kaltem Wasser und 1,5 ccm des etwa 36—37 %-igen Formalins eine halbe Stunde unter Umrühren auf 50° belassen. Innerhalb 20 Minuten maischt man auf 70° und kocht dann unter Rühren reichlich 2 Minuten lang. Dann kühlt man auf 50° ab und gibt den Rest des Malzauszuges zu, maischt auf 70° und verzuckert bei letzterer Temperatur, was sehr schnell geht. Nach 15 Minuten langem Stehen bei 70° wird abgemaischt, abgekühlt und auf 250 ccm mit Wasser aufgefüllt. Im Filtrat wird das spez. Gewicht pyknometrisch bestimmt. Die Methode gibt nach den Erfahrungen der Verff. befriedigende und zuverlässige Resultate. *J. Brand.*

E. Mouffang: Über den Einfluß der Brauwässer auf die Ausbeute. (Zeitschr. ges. Brauw. 1908, **31**, 190—192 und 197—202.) — Auf Grund einer eingehenden, zum Teil mit künstlich hergestellten Brauwässern ausgeführten Laboratoriumsversuchen kommt Verf. zu nachfolgenden Schlüssen: 1. Ihrer chemischen Wirkung nach lassen sich die hauptsächlich in den Brauwässern vorkommenden Salze unterscheiden in: A. Alkalische Salze: Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat u. s. w. B. Neutrale Salze: Calciumsulfat, Magnesiumsulfat, Natriumchlorid u. s. w. 2. Der Einfluß dieser Salze auf die Ausbeute zeigt sich darin, daß: A. die alkalisch wirkenden Salze die Ausbeute mit zunehmender Konzentration sowie entsprechend der Stärke ihrer Alkalität erniedrigen, B. die neutralen Salze die Ausbeute mit zunehmender Konzentration erhöhen. 3. Diese Ausbeutezunahme ist eine relative, hervorgerufen durch den erhöhten Wasserwert; es wird tatsächlich nicht mehr „Extrakt" gelöst. 4. und 5. Säuren wie Milchsäure, Schwefelsäure u. s. w., sowie saure Salze erhöhen die Ausbeute gleichfalls, und zwar absolut; es geht tatsächlich mehr „Extrakt" in Lösung. 6. Farbe, Verzuckerung, Abläutern, Glanz, Haltbarkeit werden im allgemeinen durch die unter A angeführten Salze ungünstiger beeinflußt, entgegen den unter B genannten Salzen sowie Säuren und sauren Salzen. 7. Das Eckhardt'sche Verfahren liefert in der angeführten Weise höhere Ausbeuten nur insofern, als die Mehrausbeute nur eine relative ist, bedingt durch den höheren Salzgehalt des Wassers, mehr „Extrakt" konnte nicht gewonnen werden. *J. Brand.*

Vogel: Darf Spitzmalz in bayerischen Brauereien verwendet werden? (Zeitschr. ges. Brauw. 1908, **31**, 142—145.) — Spitzmalz sowohl in geschälter wie ungeschälter Form hat noch in der Hauptsache die Eigenschaften der Gerste. Es ist wohl nicht zu bezweifeln, daß die Herstellung von Spitzmalz wirtschaftliche Vorteile bringt, da nicht nur Zeit, Arbeit, Tennenraum, sondern auch wertvoller Extrakt gespart wird, der bei Herstellung von Normalmalz als Mälzungsschwand verloren geht. Unter Malz im Sinne der bayerischen Gesetzgebung muß man ein Darrprodukt verstehen, welches mindestens so viel diastatisches Enzym beim Keimungsprozeß gebildet haben muß, daß es, für sich allein vermaischt, sich auch ohne weitere Unterstützung zu verzuckern vermag. Verf. möchte alle bayerischen Brauereibesitzer darauf aufmerksam machen, daß ein Konflikt mit dem Gerichte riskiert wird, wenn Spitzmalz oder sog. Rohmalz (Gerste mit warmem Wasser gewaschen und sofort an der Darre getrocknet) verwendet wird. Es wird für den Charakter der bayerischen Biere nichts versäumt, wenn man sich mit der Spitzmalzfrage nicht beschäftigt, da kein Bedürfnis vorliegt, erst einen neuen Biertypus zu schaffen. *J. Brand.*

O. Pankrath: Die Ausbeute im Laboratorium und im Grossen. (Zeitschr. ges. Brauw. 1908, **31**, 221—225 und 233—235.) — Verf. bespricht die Arbeiten

von Lintner, Bergdolt sowie von Bleisch und Leberle über die Extraktausbeute bei der Proportionalitätsmethode gegenüber der Zweifiltrats- und Treberauswaschmethode unter Anwendung von Feinmehl. Verf. führte eine Reihe von vergleichenden Untersuchungen mit der Treberauswasch- und der Proportionalitätsmethode jedoch mit Malzgrobschrot (Seck-Mühle 25) aus, wozu er einen von ihm konstruierten kleinen Abläuterapparat, der dem Läuterbottich der Praxis ähnliche Arbeitsweise gestattet, benutzte. Versuche mit ungekochter Maische aus Grobschrot zeigten, daß die Ausbeuten nach der Proportionalitätsmethode auch durch Aussüßen der Maischrückstände nicht nur glatt erreicht, sondern sogar übertroffen werden können. Die Versuche mit aufgekochter Maische aus Grobschrot ergaben trotz langer Auslaugezeit geringere Ausbeuten als durch die Proportionalitätsmethode; das gleiche wurde auch bei den Versuchen mit gekochter Maische aus Feinmehl beobachtet. *J. Brand.*

O. Mohr: Die Verwendung des Eintauchrefraktometers zur Untersuchung von Betriebswürzen. (Wochenschr. Brauerei 1907, **26**, 300 bis 305.) — Zur Untersuchung kamen helle Betriebswürzen, deren Extraktgehalt zwischen 10,13 und 14,63 % Balling schwankte. Die Extraktgehalte wurden einerseits aus dem pyknometrisch bestimmten spezifischen Gewichte und der Balling'schen Tabelle entnommen, andererseits durch Ablesung im Zeiß'schen Eintauchrefraktometer unter Benützung der Mohr'schen Tabelle bestimmt. Die Übereinstimmung war eine ausgezeichnete. Unter 48 Bestimmungen waren nur 2, die um mehr wie 0,05 % abwichen. Die allgemeine Benutzung des Eintauchrefraktometers bedeutet die Einführung eines ebenso genau wie rasch arbeitenden analytischen Hilfsmittels. *J. Brand.*

F. Eckhardt: Soll die Malzanalyse mit Feinmehl oder Grobschrot ausgeführt werden? (Zeitschr. ges. Brauw. 1908, **31**, 118—122, 125 bis 129, 139—142 und 153—158.) — Verf. bespricht in seiner Einleitung die verschiedenen Vorschläge und Bestimmungen, die bei den vielen Vereinbarungen über die Ausführung der Handelsmalzuntersuchungen gemacht und aufgestellt wurden. Auf Grund seiner eingehenden Untersuchungen kommt Verf. zu dem Schlusse, daß in erster Linie die Feinmehlanalyse auszuführen ist, denn man will zuerst wissen, wie viel Extrakt kann unter dem Einfluß der vorhandenen Diastase in der angemessenen Zeit ohne Anwendung komplizierter Arbeitsmethoden erzeugt werden. Die Feinmehlanalyse gibt die zuverlässigsten Resultate und zeigt das Maximum des gewinnbaren Extraktes an, sie bildet die wichtigste Grundlage für den Handel mit Malz. Der Begriff Feinmehl mußte aber eine engere Begrenzung erfahren; nur ein Mahlprodukt mit einem Gehalt von mindestens 95 % feinem Mehl (Sieb mit 196 Maschen pro qcm; Schüttelzeit 5 Minuten bei 350 Umdrehungen pro Minute) wäre als Feinmehl zu betrachten. Die Feinmehlanalyse entscheidet aber nicht über den Charakter und die Qualität des Malzes, dazu ist auch die Bestimmung der physikalischen Eigenschaften nötig. Auch der Wert der Grobschrotanalyse im Vergleich mit der Feimehlanalyse ist nicht zu verkennen; es sind jedoch bei der Grobschrotanalyse die Bedingungen für gleichmäßiges Schroten und die Fehlergrenzen beim Schrotsortieren noch näher zu studieren. *J. Brand.*

A. R. Ling und **G. Mc Laren:** Über die Benutzung von Kupfer- und Messingbechern bei der Malzanalyse. (Journ. of the Inst. of Brew. 100; Wochenschr. Brauerei 1908, **25**, 399—400.) — Verff. glaubten größere Unterschiede der Malzextraktwerte sowohl im eigenen Laboratorium, wie beim Vergleich mit anderen Laboratorien auf die Neueinführung von Messingbechern zurückführen zu müssen. Es wurde deshalb eine größere Anzahl von Maischversuchen durchgeführt in bronzierten Messingbechern, innen mit Sand glatt gescheuerten Messingbechern und Bechergläsern. Es zeigten sich bedeutende Differenzen. Die niedrigsten Zahlen wurden bei

der Benutzung von bronzierten Messingbechern gefunden. Zum Nachweis dessen, daß das aus den Messingbechern gelöste Kupfer der störende Faktor ist, wurden zwei solcher Würzen auf Kupfer untersucht; die eine enthielt 1,43 mg, die andere 0,48 mg metallisches Kupfer im Liter. Maischversuche, bei welchen absichtlich kleine Kupfermengen zugesetzt wurden, zeigten gleichfalls eine Verminderung der Ausbeute gegenüber der kupferfreien Maische. Der Einfluß des Kupfers auf die Extraktausbeute ist nach Ansicht der Verff. von praktischer Bedeutung in der Brauerei und im Laboratorium. Die Lösung des Kupfers soll durch den Gehalt der Malzwürzen an Aminosäuren bewerkstelligt werden. *J. Brand.*

H. Nietschmann: Ein kleiner Beitrag zur Malzanalyse. (Wochenschr. Brauerei 1908, **25**, 351—352.) — Verf. macht darauf aufmerksam, wie wichtig es beim Eichen von Pyknometern etc. ist, stets die vorgeschriebene Temperatur von 17,5 ^{0} C einzuhalten, um fehlerfreie Wägungen zu erhalten. Da es ihm im Winter nicht möglich war, im Laboratorium diese Temperatur längere Zeit zu erhalten, ließ er im Wagkasten eine größere elektrische Lampe aubringen, mit Hilfe derer die Temperatur in demselben auf 17$^1/_2$ ^{0} C gebracht werden konnte. Die zu eichenden Gegenstände wurden dazu hinein gestellt und erst nach dem diese, nach 30—40 Minuten die Temperatur angenommen hatten, wurde zu den Wägungen geschritten. *J. Brand.*

F. H. Alcock: Die Bestimmung von Stickstoff in Malzextrakt. (Pharm. Journ. 1907, [4] **24**, 205.) — Bekanntlich hat bei der Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl in Malzextrakt die Masse die Neigung, plötzlich überzuschäumen; andererseits müssen wegen des geringen Stickstoffgehaltes immer 10—20 g Malzextrakt zu einer Bestimmung angewandt werden, welche wiederum 50—100 ccm Schwefelsäure benötigen. Um den erwähnten Übelstand zu vermeiden, schlägt der Verf. vor, 50 ccm der zur Bestimmung der Trockensubstanz mittels des spezifischen Gewichtes verwendeten Lösung des Malzextraktes in einen Literkolben zu bringen, diesen zu erwärmen und dann unter gelegentlichem leichten Umschütteln die Schwefelsäure in Mengen von je 10 ccm in Zwischenräumen von 5—10 Minnten zuzusetzen. *C. A. Neufeld.*

Patente.

Karl J. Somló in Temesvár, Ung.: Verfahren zur Behandlung der zur Malzbereitung bestimmten Getreidekörner vor der eigentlichen Weiche. D.R.P. 188694 vom 28. Januar 1906 (Patentbl. 1907, **28**, 2573). — Das Verfahren besteht darin, daß die Getreidekörner, z. B. Gerste, mit wenigstens 33° warmem Wasser oder aber mit heißem Wasser oder mit Wasserdampf kurze Zeit (bei 33° C etwa 4 Stunden, bei 50° etwa 25 Minuten, bei 70° etwa 1 Minute u. s. w.) behandelt und hierauf in kaltem Wasser bis zur Quellreife belassen werden. Der Behandlung mit heißem Wasser oder heißem Dampf kann event. ein Vorweichen der Körner in kaltem Wasser vorangehen.

The Pfandler Co. in Rochester, V. St. A.: Gärverfahren, insbesondere für Bier. D.R.P. 188184 vom 22. September 1905. (Patentbl. 1907, **28**, 2519.) — Die Erfindung betrifft ein Gärverfahren, bei dem keimfreie Luft während des ersten Teils der Gärung von unten in die in geschlossenen Gärbottichen befindliche Flüssigkeit eingeführt wird. Dieses Verfahren besteht darin, daß gegen Schluß der Gärung die über der Flüssigkeit lagernde und sich weiterhin entbindende Kohlensäure durch dicht oberhalb des Flüssigkeitsspiegels befindliche Löcher unmittelbar dadurch nach außen gedrückt wird, daß man oberhalb der Flüssigkeit keimfreie Luft unter einem Druck einströmen läßt, der eben nur ausreicht, um durch die Löcher einen beständig nach außen gerichteten Luft- und Kohlensäurestrom zu senden, wodurch einerseits der Schluß der Gärung unter einer keimfreien Luftschicht, bei Ausschluß des Eindringens von Kleinwesen, und andererseits unter den Druckbedingungen erfolgt, die eine rasche Beendigung der Gärung und eine rasche Klärung der vergorenen Flüssigkeit sichern. *A. Oelker.*

Gebrauchsgegenstände.

Farben.

A. Eibner: Zur Nomenklatur der Anstrichfarben, Binde- und Malmittel. (Chem.-Ztg. 1908, **32**, 265—266, 286—287 und 298—299.) — Verf. bespricht die von der Deutschen Gesellschaft zur Beförderung rationeller Malverfahren gefaßten Beschlüsse und Leitsätze und gibt Gesichtspunkte für die weitere Behandlung der Nomenklaturfrage der Malmaterialien. Zur Vereinfachung der Nomenklatur der Farben ist zunächst die Abschaffung überflüssiger Namen alter Farbstoffe notwendig. Um die Nomenklatur neuer Farbstoffe den modernen Anforderungen entsprechend zu gestalten, sollte den Farbstoffnamen bei voller Wahrung des Fabrikationsgeheimnisses möglichst das Gepräge von Qualitätsbezeichnungen gegeben werden. Der Vorgang der weiteren Umwertung der Qualitätsbezeichnungen in Stoffbezeichnungen vollzieht sich dann bei den Konsumenten, denen es um Kenntnis ihrer Materialien zu tun ist, ohne Namensänderung im Laufe der Zeit ganz von selbst. — Bei den Binde- und Malmitteln handelt es sich um die Aufstellung ähnlicher Normen wie bei den Farbstoffen. Der Durchführung geeigneter Maßnahmen stellt sich dabei indessen der Mangel zuverlässiger Verfahren zum Nachweise fremder Zusätze noch entgegen. Es hat hier die Ausarbeitung praktischer Prüfungsverfahren zur Qualitätsbestimmung von Lacken u. s. w. noch größere Bedeutung als jene von Farbstoffen. *C. Mai.*

Armin Röhrig: Haarfärbemittel. (Bericht der Chemischen Untersuchungsanstalt Leipzig 1907, 52). — Verf. kann die von H. Kreis (**Z.** 1907, **13**, 761) angegebene Indophenolreaktion als Erkennungsmittel und zur Unterscheidung des Eugatols von p-Phenylendiamin bestätigen. Eugatollösung, mit Salzsäure schwach angesäuert, mit Karbolwasser versetzt, gibt mit Eisenchlorid eine rein blaue Färbung, gegenüber einer blauroten des p-Phenylendiamins. — Prof. Paul Lind's Haarfärbemittel war eine mit Rosenöl parfümierte Auflösung von Bleiacetat mit Zusatz von gefälltem Schwefel. *C. Mai.*

Thomasczewski und **E. Erdmann:** Über neue Haarfärbemittel. (Münch. mediz. Wochenschr. 1906, **53**, 359; Chem.-Ztg. 1906, **30**, Rep. 116.) — Außer den gebräuchlichen Haarfärbemitteln, Pyrogallol und p-Phenylendiamin, besitzen auch andere leicht oxydierbare Basen, wie Metol, p-Amidophenol, p-Amidodiphenylamin, p-Amidoditolylamin, 1,2-Naphtylendiamin, giftige Eigenschaften, welche jedoch durch Einführung von Sulfogruppen aufgehoben werden. Das von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation unter dem Namen „Eugatol" hergestellte unschädliche Haarfärbemittel ist ein Gemisch der Natriumsalze von o-Amidophenolsulfosäure und p-Amidodiphenylaminsulfosäure. *A. Scholl.*

A. Beythien, H. Hempel und **R. Hennicke:** Haarfärbemittel. (Pharm. Zentralh. 1908, **49**, 313.) — Universalhaarwasser war eine 3,53%-ige wässerige Bleizuckerlösung, worin etwas Schwefel verteilt war. — Haarfärbemittel Nötköl war eine wässerige Lösung von 3,85% Pyrogallol und 6,98% Kupfersulfat. — Haarfärbemittel Aureol bestand aus zwei Flüssigkeiten, von denen die eine Wasserstoffsuperoxydlösung war; die andere enthielt hauptsächlich Paraamidophenol und außerdem wahrscheinlich geringe Mengen Amidodiphenylamin. *C. Mai.*

Patente.

León Brunet in Brioude, Frankr.: Verfahren zur Herstellung einer antimonhaltigen weißen Farbe. D.R.P. 190657 vom 28. Juni 1905. (Patentbl. 1907, **28**, 3128.) — Die antimonhaltige Farbe wird in der Weise erhalten, daß man die bei der verflüchtigenden Röstung von Schwefelantimon sich bildenden, aus Antimonoxyd und Schwefeldioxyd bestehenden Dämpfe in einer Lösung oder Suspension von Calcium- oder Bariumhydroxyd oder von Calcium- oder Bariumcarbonat auffängt und den Niederschlag hierauf abfiltriert und trocknet.

Dr. R. Plönnis in Berlin: Wetterfeste Anstrichfarben. D.R.P. 188329 vom 3. Mai 1906. (Patentbl. 1907, **28**, 2538.) — Wetterfeste Anstrichfarben, welche neben dem Farbenpigment Wasserglas, Alkalilauge und Zement enthalten, werden dadurch erhalten, daß man Wasserglas in Form der nicht oder nur sehr wenig verdünnten käuflichen Lösung von etwa 40° Bé mit Alkalilauge in einer Konzentration von etwa 40° Bé und in einem Verhältnis von etwa 6 bis 8 Gew.-T. Wasserglaslösung und 2 bis 4 Gew.-T. Alkalilauge vermischt und dann dieser Mischung Erd- oder Metallfarben zusetzt. Um die so erhaltenen gut deckenden und leicht streichfähigen Anstriche gegen Witterungseinflüsse widerstandsfähig zu machen, setzt man dem Farbpigment 1/5—1/3 seines Gewichtes Zement zu. Diese Farben eignen sich zum Anstrich von Metallen, Holz, Pappe, Zeug, Zement- und Kalkputz u. s. w. Auch bietet der Anstrich einen wirksamen Schutz gegen die Brennbarkeit der damit gestrichenen Gegenstände.

Toelle und vom Hofe in Cöln-Deutz: Verfahren zur Darstellung von basischen, in Wasser unlöslichen Bleisalzen. D.R.P. 186972 vom 17. Mai 1905. Patentbl. 1907, **28**, 2304.) — Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß man die in Wasser unlöslichen neutralen Salze, beispielsweise neutrales schwefelsaures Bleioxyd, mit Wasser zu einer Paste verreibt und alsdann die berechnete Menge Bleiglätte einrührt. Man erhält so je nach der Menge der zugesetzten Glätte die Salze $2 PbSO_4 . Pb(OH)_2$, $PbSO_4 . Pb(OH)_2$ und $2 PbSO_4 . 3 Pb(OH)_2$. Sie sind sämtlich von rein weißer Beschaffenheit und eignen sich daher in hervorragendem Maße zu weißen Anstrichen. Auf die gleiche Weise gelangt man leicht zu dem basischen Carbonat, dem Bleiweiß, welches bekanntlich durch Fällen basischer Bleiacetate mit Kohlensäure hergestellt wird, indem man das neutrale Carbonat, wie es durch Fällen kalter Bleisalzlösungen mit Sodalösung erhalten wird, in Pastenform mit der berechneten Menge Bleiglätte verrührt.

Toelle und vom Hofe in Cöln-Deutz: Verfahren zur Darstellung von basisch schwefelsaurem Blei. D.R.P. 187946 vom 17. Mai 1905. (Patentbl. 1907, **28**, 2642.) — Es ist bekannt, zur Erhöhung der Deckkraft des Bleisulfats dieses mit Bleioxydhydrat zu vermischen. Abgesehen davon, daß dieses Verfahren umständlich und kostspielig ist, wird die Deckkraft des Bleisulfats durch einen solchen Zusatz nur sehr wenig erhöht, weil hierbei ein basisches Salz nicht gebildet wird. Durch das den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildende Verfahren wird nun basisch schwefelsaures Blei von großer Deckkraft dadurch gewonnen, daß man Schwefelsäure auf Bleiglätte einwirken läßt, und zwar indem man die berechnete Menge Schwefelsäure der Bleiglätte unter ständigem Rühren zusetzt. Die so erhaltenen Salze sind rein weiß und die basischen, besonders das dem basischen Carbonat entsprechende Salz $2 PbSO_4 . Pb(OH)_2$ von vorzüglicher Deckkraft.

Maurice Hérisson in Paris: Ölfarbe. D.R.P. 186541 vom 12. April 1905. (Patentblatt 1907, **28**, 2129.) — Gegenstand der Erfindung ist eine gut deckende Ölfarbe, insbesondere eine weiße Ölfarbe aus den für solche Zwecke gebräuchlichen Rohstoffen, welche jedoch gegenüber den bekannten Ölfarben ähnlicher Zusammensetzung, z. B. dem Blanc fixe, sehr wesentliche Vorzüge aufweist und überdies in vorteilhafter Weise die Bleimennige ersetzt. Diese Vorzüge werden der Ölfarbe durch einen Zusatz von durch Fällung erhaltenem kieselsauerem Baryt erteilt, einem weißen undurchsichtigen Salz, welches, im Gegensatz zu kieselsauerer Tonerde, die gelbe Farbe des Leinöls nicht annimmt und an der Luft keine Veränderungen im Farbenton erfährt. — Eine gemäß dem vorliegenden Verfahren hergestellte Ölfarbe besteht beispielsweise aus 20 Gew.-Tln. kieselsauerem Baryt, 5 Tln. Wasserglas, 18 Tln. Infusorienerde, 10 Tln. gefällter Tonerde, 5 Tln. Kaolin, 20 Tln. Zinkoxyd und 22 Tln. Leinöl. *A. Oelker.*

Töpfer- und Emaillewaren.

B. Bock: Die Bedeutung des Fluors in Emaillegläsern. (Chem.-Ztg. 1908, **32**, 730—731.) — Zur Herstellung von Emaille, insbesondere weißgetrübter Emaille, verwendet man mit Vorliebe Fluor- und Kieselfluorverbindungen, z. B. Flußspat, Kieselfluornatrium und Kryolith. Letzterer wird auch fabrikmäßig hergestellt, oft aber durch ein rein mechanische Gemenge von Kieselfluornatrium und Tonerde ersetzt. Solche Gemenge lassen sich erkennen, wenn man eine Probe davon mit Wasser längere Zeit kocht und das Filtrat mit siedender Chlorbariumlösung versetzt; ein leicht irisierender Niederschlag von Kieselfluorbarium ist ein Beweis für das Vorliegen eines mechanischen Gemenges von Kieselfluornatrium und sonstigen Substanzen. — Das Fluor übt auf die mehr oder weniger große Dichtigkeit der Glastrübung überhaupt keine Wirkung aus; seine Bedeutung liegt lediglich darin, daß die von ihm

gebildeten Salze einen sehr niedrigen Schmelzpunkt besitzen und dünnflüssig werden, wodurch im Verein mit noch anderen, ähnliche Eigenschaften zeigenden Stoffen der Schmelzpunkt der gesamten Masse herabgesetzt wird. Schon bald nach dem Schmelzen der Masse verflüchtigt sich das Fluor mit dem Silicium der Kieselsäure als Fluorsilicium. Zurück bleiben die an das Fluor gebundenen Basen, die zum überwiegenden Teile mit der Kieselsäure und auch wohl mit der Borsäure Verbindungen eingehen. In einem Emailleglase aus einem tadellos durchgemischten und durchgeschmolzenen Satze darf kein Fluor, auch nicht in Spuren mehr vorhanden sein. — Als Trübungskörper der Emaillen kann nur die Tonerde oder irgend eine ihrer Silicierungsstufen in Frage kommen. *C. Mai.*

B. Bock: Fluor in Emailleglasern. (Chem.-Ztg. 1908, **32**, 893.) — Zur Untersuchung der Emaillen auf Fluor wird folgender Weg eingeschlagen: 1. Aufschluß der staubfein zerriebenen und gebeutelten Emaille mit Natriumbisulfat und Beobachtung der durch ein langes Glastrichterrohr abgeleiteten Dämpfe auf Ätzwirkung. 2. Die staubfein gesiebte Emaille wird mit staubfeiner, gefällter Kieselsäure innig gemischt, mit Natriumbisulfat geschmolzen und die durch ein aufgesetztes Trichterrohr abgesaugten Dämpfe werden durch Wasser geleitet; Zusatz von heißer Chlorbariumlösung und Beobachtung der Fällung von Kieselfluorbarium. 3. Auflösen beider Schmelzkuchen in heißem Wasser. 4. Aufkochen des Rückstandes, längeres Einleiten von Kohlensäure in die heißgehaltene Lösung und Untersuchung der Filtrate auf Fluornatrium oder Kieselfluornatrium. *C. Mai.*

Papier- und Gespinstfasern.

G. Ulrich: Studien über das Reduktionsvermögen animalischer Faserstoffe. (Zeitschr. physiol. Chem. 1908, **55**, 25—41.) — Der allbekannte Vorgang, die Wolle mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure zu behandeln, führt zu einer Fixation von Chromsäure- und Chromoxydverbindungen auf der Faser; die Farbe der so behandelten Wolle ist mehr oder weniger braun, sodaß Nietzki (Färberzeitung **1**, 205) der Meinung Ausdruck verlieh, man hätte es hier mit der Bildung eines Chromchromats oder ähnlichen Verbindungen zu tun. Durch geringe Erhöhung der Schwefelsäuremenge während des Beizprozesses ist man imstande, zu einer grünstichigen, an Chromoxyd reicheren Beize zu gelangen. Die durch die Säure bedingte langsam fortschreitende Hydrolyse der Fasersubstanz bewirkt durch die hierbei gebildeten Spaltungsprodukte die allmähliche Reduktion. In der Technik kommen zur Reduktion der Chromsäure vor allem Ameisensäure und Milchsäure in Frage. Verf. untersuchte daher in vorliegender Arbeit die Reduktionswirkung und die Kinetik der Ameisensäure-Chromsäurereaktion. Es konnte dabei festgestellt werden, daß ein rascherer Reaktionsverlauf erst durch verhältnismäßig sehr hohe Mengen an Ameisensäure herbeigeführt wird. (500 Moleküle Ameisensäure auf 1 Mol. Chromsäure.) Verf. hat ferner entsprechende Versuche mit Wolle angestellt und dabei gefunden, daß die Ameisensäure an dem Reduktionsvorgange der Chromsäure nur sehr wenig beteiligt ist, und daß die durch Hydrolyse bewirkte Aufspaltung von Bindungen und Abspaltung von Bestandteilen der Fasersubstanz auch bei Gegenwart von verdünnten Ameisensäurelösungen die Überführung der Chromsäure in Chromoxydverbindungen bedingt. *Max Müller.*

E. Grandmougin: Ist in der Wolle der Schwefel an Sauerstoff gebunden? (Chem.-Ztg. 1907, **36**, 174.) Beim Aufspalten der Wollsubstanz, des Keratins, mit Alkalien und Säuren erhält man Abbauprodukte, die denen der Proteine identisch sind; hieraus geht hervor, daß der Schwefel im Keratin an Kohlenstoff und Wasserstoff gebunden ist. Raikow (Chem.-Ztg. 1905, **29**, 900) will nun beobachtet

haben, daß Wolle beim Behandeln mit Phosphorsäure schweflige Säure entwickelt, daß demnach ein Teil des Schwefels an Sauerstoff gebunden sei. Bei der Nachprüfung mit gewaschener aber nicht gebleichter Wolle konnte der Verf. weder in der Kälte noch beim Erwärmen schweflige Säure nachweisen, er hält es daher für zweifelhaft, ob der Schwefel in der Wolle an Sauerstoff gebunden ist. Zum Schlusse weist der Verf. noch auf das Vorkommen von freiem Schwefel in der Wolle hin, die in der Verwendung schwefelhaltiger Salbe zum Einreiben der Schafe ihren Grund hat.

C. A. Neufeld.

P. N. Raikow: Über die Existenz von an Sauerstoff gebundenem Schwefel in der Wolle. (Chem.-Ztg. 1907, **36**, 539—540.) Der Verf. hält seine Behauptung von der Existenz von an Sauerstoff gebundenem Schwefel in der Wolle gegenüber Grandmougin (vergl. vorstehendes Referat) aufrecht. Er hat neue Versuche mit weißer, hellbrauner und dunkelbrauner Wolle, die nur mit Seife gewaschen war, angestellt; von jeder wurden 30 g mit 300 ccm syrupöser Phosphorsäure (1,7) gut geknetet und in Glasstöpselflaschen aufgehoben. Beim Öffnen der 5 Wochen lang bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrten, gut verschlossenen Flaschen entwich aus allen 3 Flaschen ein intensiver Geruch nach schwefliger Säure; die Wolle stellte eine dickliche schleimige Masse dar, welche von einzelnen aufgequollenen Wollhaaren durchzogen war. Nach Entweichen aller schwefligen Säure wurden die wieder verschlossenen Flaschen neuerdings eine Woche lang hingestellt, wobei sich wieder schweflige Säure bildete. Die Tatsache, daß unter denselben Bedingungen auch die menschlichen Haare schweflige Säure bilden, beweist, daß es wahrscheinlich das Keratin ist, welches dieses Gas liefert.

C. A. Neufeld

J. Hübner: Reaktionen auf mercerisierte Baumwolle. (Chem.-Ztg. 1908, **32**, 220.) — Die Baumwollmuster werden einige Sekunden in eine Lösung von 20 g Jod in 100 ccm gesättigter wässeriger Kaliumjodidlösung eingelegt. Bei wiederholtem Waschen der Muster mit Wasser zeigt sich, daß nicht mercerisierte Baumwolle weiß wird, während mercerisierte Muster schwarzblau gefärbt bleiben. Nimmt man zum Waschen anstatt Wasser eine etwa 2%-ige wässerige Kaliumjodidlösung, so wird die nicht mercerisierte Baumwolle bräunlichweiß, während die mercerisierte braunschwarz bleibt. Wäscht man dann mit Wasser, so wird nicht mercerisierte Baumwolle weiß, mercerisierte blauschwarz. — Man stellt folgende Lösungen her: 1. 1 g Jod, 20 g Kaliumjodid, 100 ccm Wasser. 2. 280 g Zinkchlorid in 300 ccm Wasser. Zu 100 ccm dieser Lösung 2 setzt man kurz vor dem Versuch 10—15 Tropfen der Lösung 1. Die fraglichen Muster werden benetzt, zwischen Filtrierpapier abgepreßt und in letztere Lösung gelegt. Mercerisierte Baumwolle färbt sich darin bald dunkelblau, während die nicht mercerisierte ungefärbt bleibt. Unvollkommen mercerisierte Baumwolle oder solche, die mit schwächeren als in der Praxis üblichen Laugen behandelt wurde, zeigt mit diesem Reagens eine schwächere, der Stärke der angewandten Sodalösung entsprechende Blaufärbung. Setzt man einen Überschuß der Jodjodkaliumlösung zu, so wird die nicht mercerisierte Baumwolle rötlich angefärbt. Es empfiehlt sich daher, zuerst gleichzeitig Versuche mit bekannten Mustern anzustellen.

C. Mai.

N. Gaidukov: Über die Anwendung des Ultramikroskops nach Siedentopf und des Mikrospektralphotometers nach Engelmann in der Textil- und Farbstoff-Industrie. (Zeitschr. angew. Chem. 1908 **21**, 393—400.) — Mit Hilfe des Ultramikroskopes nach Siedentopf kann man die Qualitäten verschiedener Spinnfasern prüfen und die Ursachen dieser Qualitäten erklären. — Mit dem Spektralphotometer nach Engelmann kann man die kleinsten Farbstoffmengen und die einzelnen Fasern farbenanalytisch untersuchen, die farben-

analytischen Eigenschaften der Farbstoffe und der damit gefärbten Fasern vergleichen, die Spektren mehrerer nebeneinanderliegender Fasern zu gleicher Zeit beobachten und die Tiefe der Färbungen verschiedener Fasern des gleichen Stoffes miteinander vergleichen. *C. Mai.*

W. Massot: Faser- und Spinnstoffe im Jahre 1907. (Zeitschr. angew. Chem. 1908, **21**, 340—354.)

Patente.

Alfred Monin in Lent, Frankr.: Füllmasse für die Herstellung von Papier. D.R.P. 184465 vom 31. Juli 1906. (Patentbl. 1907, 28, 1740.) — Man hat bisher in der Papierfabrikation als Füllmasse zum Papierbrei rohen, natürlichen Gips oder auch gebrannten, natürlichen Gips verwendet. Letzterer hat den Nachteil, daß er nach dem Vermengen mit Wasser sehr rasch erhärtet, während ersterer nur in sehr geringer Menge in dem Papierbrei zurückgehalten wird. Diese Übelstände sollen nach vorliegender Erfindung nun dadurch vermieden werden, daß man als Füllmasse ein Gemenge der beiden oben genannten Stoffe verwendet. Die Mischungsverhältnisse der zur Herstellung des Gemenges verwendeten Materialien richten sich nach dem Brenngrade, welchem der in dem Gemenge verwendete gebrannte Gips ausgesetzt wurde. Als vorteilhaft wird empfohlen ungefähr ein Gewichtsteil gebrannten Gips auf etwa drei Gewichtsteile rohen Gips zu verwenden.

Gustav Sachsenröder in Barmen-Unterbarmen: Verfahren zur Herstellung von lederartigem Papier. D.R.P. 185344 vom 6. Juni 1905. (Patentbl. 1907, 28, 1909.) — Die Erfindung betrifft ein Verfahren, durch welches auf billigem Wege ein gutes, zähes und gleichzeitig wasserfestes Lederpapier erzeugt wird. Dies wird dadurch erreicht, daß man gewöhnliches gelbes Strohpapier durch ein aus Schwefelsäure bestehendes Pergamentierbad führt. Hierdurch entsteht ein Produkt, welches großen Widerstand gegen Zerreißen und gegen die Einwirkung von Wasser bietet und welches ohne Anwendung besonderer Farbstoffe eine dem lohgaren Leder ähnliche dunkelbraune Färbung besitzt. Die Konzentration des Schwefelsäurebades richtet sich nach der Beschaffenheit des Strohpapiers, doch empfiehlt es sich, das Bad im allgemeinen nicht schwächer als 55° Bé. zu nehmen.

Gustav Sachsenröder in Barmen-Unterbarmen: Verfahren zur Herstellung von lederartigem Papier. D.R.P. 186485 vom 28. November 1905. — Zusatz zum Patent 185344 vom 6. Juni 1905. (Patentbl. 1907, 28, 2148.) — Nach dem Verfahren des Patents 185344 wird ein lederartiges Papier dadurch gewonnen, daß gewöhnliches gelbes Strohpapier durch ein aus Schwefelsäure bestehendes Pergamentierbad geführt wird. Das auf diese Weise erhältliche Produkt besitzt eine braune Färbung. Nach der vorliegenden Erfindung wird nun, um dem lederartigen Papier unter Anwendung des Verfahrens des Hauptpatents eine andere beliebige Färbung zu geben, das gelbe Strohpapier entweder vorher gefärbt oder es wird dem Pergamentierbad ein Farbstoff zugesetzt. —

Rudolf Eichmann in Arnau i. B. Verfahren zur Herstellung von Sulfitcellulose aus Holz. D.R.P. 184991 vom 31. Mai 1906. (Patentbl. 1907, 28, 1740.) — Der Zweck des neuen Verfahrens ist, das im Holz enthaltene Wasser stärker und schneller mit schwefliger Säure zu tränken als es bei den bisher üblichen Verfahren zur Herstellung von Sulfitcellulose möglich war, und eine Durchdringung des Holzes mit schwefliger Säure in intensiver Weise zu erzielen, ehe noch die Sulfitlauge dasselbe berührt. Es wird dies dadurch erreicht, daß man nach Füllung des Kochers mit frischem Holz gasförmige schweflige Säure, die zweckmäßig vorher gekühlt und getrocknet wird, in den Kocher eintreten läßt und zwar so lange, bis die Luft aus dem Kocher verdrängt ist. Hierauf läßt man von unten her die Sulfitlauge, welche bedeutend schwächer gehalten sein kann als bei den bisher üblichen Verfahren, zweckmäßig unter geringem Druck in den Kocher eintreten. Die Weiterbehandlung erfolgt in bekannter Weise. — Anstatt die gasförmige schweflige Säure in den Kocher einzuleiten, kann man dieselbe auch aus der Sulfitlauge selbst frei machen, indem man die Lauge während des Einpumpens in den Kocher stark erhitzt.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.: Verfahren zur Darstellung von Acetylverbindungen aus Cellulose, mercerisierter Cellulose oder aus Hydrocellulose. D.R.P. 184201 vom 2. Oktober 1904. (Patentbl. 1907, 28, 1817.) — Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Darstellung von Acetylverbindungen aus Cellulose mercerisierter Cellulose oder aus Hydrocellulose durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid unter Zusatz von Schwefelsäure oder organischen Sulfosäuren oder Phosphorsäuren. Dieses Verfahren besteht darin, daß man die Acetylierung der zweckmäßig in feuchter Form verwendeten Cellulose, mercerisierter Cellulose oder Hydrocellulose in Gegenwart von solchen indifferenten organischen Mitteln ausführt, in denen Acetylcellulose unlöslich ist.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M.: Verfahren zum Färben der Papiermasse im Holländer. D.R.P. 184206 vom 31. Oktober 1905. (Patentblatt 1907, 28, 1674.) — Bei dem üblichen Färbeverfahren von Papiermasse im Holländer werden die Farbstoffe meist nur unvollkommen fixiert, was sich durch das starke Anfärben der Abwässer in unangenehmer Weise geltend macht. Dieser Übelstand soll durch das vorliegende Verfahren, das sich auch in der Kälte anwenden läßt, in einfacher Weise beseitigt werden. Das Verfahren besteht darin, daß die zum Färben benutzten wasserlöslichen Säure-(Nitro-, Azo-, Eosin-)Farbstoffe unmittelbar vor der Berührung mit der zu färbenden Papiermasse mit geeigneten Fällungsmitteln versetzt und dadurch in unlöslicher Form auf dem Papierstoff niedergeschlagen werden. Als Fällungsmittel für diesen Zweck sind besonders die Stoffe zu empfehlen, deren sich die Körperfarbenfabrikation bei der Erzeugung von Lacken bedient, insbesondere Tonerdehydrat neben Barium- oder Bleisalzen. Für das Gelingen der Verfahrens ist jedoch von Wichtigkeit, daß die angewendeten Farbstoffe in Form unendlich feiner amorpher Niederschläge aus ihren Lösungen gefällt werden und nicht in krystallinischer Form. — Das Verfahren wird am zweckmäßigsten in der Weise ausgeführt, daß man zunächst die Lösung der betreffenden Farbstoffe in einem geeigneten Gefäß mit dem in Wasser aufgeschlemmten Tonerdehydrat zusammenbringt, dann unter Rühren eine Chlorbariumlösung hinzufügt und den so erzeugten Niederschlag der im Holländer befindlichen Papiermasse zusetzt.

A. Oelker.

Gesetze, Gesetz-Entwürfe, Verordnungen u. s. w., Gerichts-Entscheidungen.

Fleisch, Fleischwaren und diätetische Nährmittel.

Preußen. Allgemeine Ministerial-Verfügung, betr. Abänderung von Bestimmungen über die Schlachtvieh- und Fleischbeschau. Vom 25. Juli 1908. (Veröffentl. d. Kaiserl. Gesundh.-Amt. 1908, 32, 890.)

Im Anschluß an die durch Bekanntmachung des Herrn Reichskanzlers vom 22. Februar 1908 (Zentralbl. f. d. D. R. No. 10 S. 59/103, vgl. auch unsere Rundverfügung vom 6. März 1908 — I A III e 1493 M. f. L., III. 3979 F. M., M. 6065 M. d. g. A.)[1]) veröffentlichten Abänderungen der zum Fleischbeschaugesetze erlassenen Ausführungsbestimmungen D nebst Anlagen a, b, c, d sind auch die Bekanntmachung vom 10. Juli 1902, betr. das Gesetz über die Schlachtvieh- und Fleischbeschau, sog. Rechtsverordnung (Reichs-Gesetzbl. S. 242)[2]), desgleichen die Bekanntmachung, betr. die Gebührenordnung für die Untersuchung des in das Zollinland eingehenden Fleisches, vom 12. Juli 1902/24. Januar 1907 (Zentralbl. f. d. D. R. S. 283/S. 215)[2]) und schließlich die Fleischbeschau-Zollordnung vom 5 Februar 1903 (Zentralbl. f. d. D. R. S. 32) einer Abänderung unterzogen worden.

Von den hierüber erlassenen Bekanntmachungen des Herrn Reichskanzlers vom 4. Juli 1908 (Reichs-Gesetzbl. S. 471 und Zentralbl. f. d. D. R. S. 255)[3]), sowie vom 6. Juli 1908 (Zentralbl. f. d. D. R. S. 260)[3]), die am 1. August dieses Jahres in Kraft treten, werden Abdrücke in entsprechender Zahl beigefügt.

Ergänzend wird dazu folgendes bemerkt:

A. Zur Abänderung der Bekanntmachung vom 10. Juli 1902 (sog. Rechtsverordnung). Die Ergänzung ist mit Rücksicht auf die Zusätze erfolgt, die durch die Bekanntmachung des Herrn Reichskanzlers vom 16. Juni 1906 (Zentralbl. f. d. D. R. S. 651) zu den § 6 Abs. 1 und § 7 Abs. 3 der Ausführungsbestimmungen D über die Unversehrtheit von Organen, Lymphdrüsen und sonstigen Körperteilen bei der Einfuhr gemacht worden sind. Sie hat den Zweck, den neuen Vorschriften den Schutz der Strafbestimmung des § 27 No. 4 des Fleischbeschaugesetzes in unanfechtbarer Weise zu sichern.

B. Zur Abänderung der Bekanntmachung vom 12. Juli 1902/24. Januar 1903 (Gebührenordnung). a) § 6 Abs. 1 und 2: Das Anwendungsgebiet der hier vorgesehenen Sondersätze, die für gewisse in Verdachtsfällen auszuführende Untersuchungen zu erheben sind, wenn sich der Verdacht bestätigt, hat eine Verschiebung durch diejenigen Änderungen

---

[1]) Diese Zeitschrift 1908, 15, 547.
[2]) Diese Zeitschrift 1902, 5, 894.
[3]) Diese Zeitschrift 1908, 16, 620.

erfahren müssen, die in § 14 Abs. 2 und § 15 Abs. 4 der Ausführungsbestimmungen D (vgl. auch § 16 Abs. 2 der Anweisung Anlage a dazu, ferner die Anweisung Anlage c dazu unter A I No. 2c, unter B No. 2 Abs. 3) eingetreten sind.

b) § 6 Abs. 3: Durch den beschlossenen neuen Absatz soll klargestellt werden einerseits, daß für die allgemeine Untersuchung der in der Regel von der chemischen Hauptprüfung befreiten kleinen Fettsendungen die gewöhnlichen in § 5 der Gebührenordnung vorgesehenen Gebühren zu erheben sind, andererseits, daß diese Erhebung in Wegfall kommt, wenn bei Bestätigung eines Verdachts, der zur Vornahme der Hauptprüfung Anlaß gegeben hat, die höhere Sondergebühr eingezogen wird.

C. Zur Abänderung der Fleischbeschau-Zollordnung. Die Zusätze und Streichungen sind bedingt durch die Änderungen, die bei dem § 5 No. 3 unter b und h, § 6 Abs. 1 und § 7 Abs. 3 der Ausführungsbestimmungen D nach den Bekanntmachungen vom 22. Februar 1908 (Zentralbl. f. d. D. R. S. 59) und vom 16. Juni 1906 (Zentralbl. f. d. D. R. S. 651) vorgenommen worden sind.

Im Hinblick auf den nahen Zeitpunkt des Inkrafttretens der Bestimmungen ersuchen wir, die Beschaustellen unverzüglich mit den erforderlichen Weisungen zu versehen, zu welchem Zwecke wir auch Abdrücke dieser Verfügung in der nötigen Zahl beifügen.

Den Oberzolldirektionen ist der Erlaß von hier aus mitgeteilt worden.

An die Herren Regierungspräsidenten sowie den Herrn Polizeipräsidenten in Berlin.

K. v. Buchka.

Freie Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker.

Protokoll der Sitzung des Ausschusses zur Wahrung der gemeinsamen Interessen des Chemikerstandes zu Berlin im Hofmannhause am 29. November 1908, 10 Uhr vormittags.

Den Vorsitz führt Herr Forster-Plauen.

Anwesend sind die Herren:

Fritz Lüty-Mannheim,	vom Verein Deutscher Chemiker,
P. Jakobson-Berlin,	von der Deutschen Chemischen Gesellschaft,
Beythien-Dresden, Juckenack-Berlin,	von der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker,
Forster-Plauen, Treumann-Hannover,	vom Verband selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands.

Das Protokoll führt der Vorsitzende des Bezirksvereins Berlin des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands, Herzfeld-Berlin.

Der Vorsitzende legt die Gründe dar, die zu einer Verlegung der Sitzung, welche ursprünglich für den 2. Dezember einberufen war, geführt haben. Der Ausschuß billigt einstimmig diese Verlegung.

Zu Punkt 1 der Tagesordnung: Der Entwurf eines Tarifes für die Gebühren der Chemiker für gerichtliche und medizinalpolizeiliche Verrichtungen wird beschlossen:

> Bei der Kommission des Abgeordnetenhauses, welcher dieser Gesetzentwurf zur Vorberatung überwiesen worden ist, in erster Linie dahin vorstellig zu werden, daß die gesetzliche Regelung der Gebühren für Chemiker nicht durch das Gesetz betr. die Gebühren der Medizinalbeamten erfolge und für den Fall, daß die Zustimmung zu diesem Antrage nicht zu erlangen sei, darauf hinzuwirken, daß die Regierung vor Festsetzung des Tarifes der Gebühren für Chemiker für gerichtliche und medizinalpolizeiliche Verrichtungen (§§ 8, 13) die Meinung der beteiligten Fachkreise einhole.

Zu Punkt 2 der Tagesordnung: Klasse 37a der Preußischen Besoldungsordnung wird beschlossen:

> Bei der Budgetkommission des Abgeordnetenhauses dahin vorstellig zu werden, daß die in Klasse 37a genannten Chemiker als höhere Beemte mit voller akademischer Bildung in leitender Stellung in Klasse 41 versetzt werden.

Der derzeitige Vorsitzende wird beauftragt, das weitere zu veranlassen.

Punkt 3 der Tagesordnung: Abänderung der Geschäftsordnung wird abgesetzt.

Endlich wird beschlossen, sämtliche Schriftstücke, welche den Mitgliedern des Ausschusses zugeben, auch den Bureaus der zusammengeschlossenen Verbände zuzustellen.

Schluß der Sitzung 1½ Uhr.

gez. Forster. gez. Herzfeld.

Anmeldung von Mitgliedern.

Als Mitglieder wurden bis zum 10. Dezember angemeldet:

1. Dr Amost, Korpsstabsapotheker IV. Armee-Korps in Magdeburg
2. Dr. Kribber, „ XI. „ „ Cassel
3. Vive, „ II. „ „ Stettin
4. Wormstall, „ X. „ „ Hannover
5. Dr. Rothe, Stabsapotheker in Magdeburg
6. Dr. Syrée, „ „ Stettin
7. Veuth, „ „ Cassel

} durch Oberstabsapotheker Dr. Devin in Berlin.

8. Dr. E. Jüngermann, Inhaber eines chemischen Laboratoriums in Lüdenscheid. } durch Dr. Preu in Witten.

Der Geschäftsführer:
C. Mai.

Literatur.

Dr. M. Dennstedt, Professor, Direktor des Chemischen Laboratoriums in Hamburg: Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse für wissenschaftliche und technische Zwecke. Zweite Auflage. 8°, 99 Seiten. Hamburg 1906. Otto Meißner's Verlag. Preis 2,40 Mk. — Die ursprünglich von J. v. Liebig eingeführte Elementaranalyse hatte noch während seiner Lebenszeit eine solche Vervollkommnung erfahren, daß er meinte, die jungen Chemiker hätten es viel zu bequem. Diese Elementaranalyse hat sich auch über 60 Jahre in den Laboratorien erhalten und manchen bejahrten Analytikern wird es hart ankommen, noch ein neues Verfahren einzuführen. Die jahrelangen Bemühungen Dennstedt's zur Veinfachung der altüblichen Elementaranalyse werden aber wohl nicht unbeachtet bleiben dürfen und können. Das Verfahren der vereinfachten Elementaranalyse besteht in der Verbrennung im Sauerstoffstrom mit Platin in Form von Blech oder Draht oder mit platiniertem Quarz als Kontaktsubstanz Außer größerer Sicherheit und Schnelligkeit in der Ausführung hat das Verfahren noch die weiteren Vorzüge, daß es die Untersuchung stickstofffreier wie stickstoffhaltiger Stoffe und die gleichzeitige Bestimmung von Halogen, Schwefel und den etwa vorhandenen Aschenbestandteilen gestattet. Die Einzelheiten der Ausführung sind in der Schrift sehr klar und eingehend beschrieben und durch 20 Abbildungen erläutert. *J. König.*

Dr. Karl Windisch, o. Professor der Chemie und landwirtschaftlichen Technologie an der Kgl. Landwirtschaftlichen Hochschule, Vorstand des Kgl. Technologischen Instituts (Versuchsstation für Gärungsgewerbe) Hohenheim: Die Bereitung, Pflege und Untersuchung des Weines von † Geh. Hofrat Prof. Dr. J. Neßler, Vorstand der Großherzoglichen Landw.-chemischen Versuchsanstalt Karlsruhe. Achte neubearbeitete Auflage. Gr. 8°, XII und 508 Seiten. Mit 134 in den Text gedruckten Abbildungen. Stuttgart 1908. Verlag von Eugen Ulmer. Preis geb. 11 Mk. — Der Verf. hat sich bei der Bearbeitung der neuen Auflage dieses in den Kreisen der Praxis weitverbreiteten Neßler'schen Buches die Aufgabe gestellt, die klare, auch dem Laien leicht verständliche Darstellungsweise Neßler's möglichst beizubehalten, dabei aber das Buch dennoch auf eine wissenschaftliche Grundlage zu stellen. Besondere Vorkenntnisse in der Chemie und Biologie werden bei dem Leser nicht vorausgesetzt, da das Buch vorwiegend für den Praktiker bestimmt ist; dabei hat der Verf. auch besondere Rücksicht auf die Bedürfnisse der Weinbau-Fachschulen genommen. Endlich weist der Verf. in dem Vorworte darauf hin, daß „auch der Chemiker, der ohne spezieller Weinchemiker zu sein, sich mit der Untersuchung von Weinen zu befassen hat", in dem Buche manches für ihn Wertvolle über die Herstellung und die Technologie der Weinbereitung finden werde, ohne deren Kenntnis eine sachgemäße Beurteilung des Weines nicht möglich sei Das Werk zerfällt in 11 Abschnitte, von denen der erste (Einleitung) den Einfluß der Düngung und Behandlung der Reben auf die Menge und Güte des Weines behandelt. Der II. Abschnitt (S. 10—258) betrifft die Bereitung des Weißweines, der III. Abschnitt (S. 259—289) die des Rotweines, der IV. Abschnitt (S. 290—295) die Herstellung der Süßweine und Dessertweine und der V. Abschnitt (S. 296—303) die Bereitung der Schaumweine. Der VI. Abschnitt schildert auf 100 Seiten die allgemeinen Verfahren der Kellerbehandlung, der VII. Abschnitt enthält die reichsgesetzlichen Bestimmungen über den Verkehr mit Wein nnd Erläuterungen zu diesen. Zwei weitere Abschnitte behandeln die Verbesserung der Weine (21 Seiten) und die Krankheiten und Fehler der Weine; den Schluß bildet die Untersuchung von Most und Wein (15 Seiten), bei der entsprechend dem Zwecke des Buches vorwiegend nur diejenigen Verfahren beschrieben sind, deren Ergebnisse für die Kellerbehandlung der Weine von Wichtigkeit sind. — Bei der Sachkenntnis des Verf.'s und seiner im Kreise der Fachgenossen bekannten Sorgfalt und Gründlich-

keit in der Bearbeitung wissenschaftlicher und praktischer Fragen war von vorneherein ein ausgezeichnetes Werk zu erwarten. Wir können den Fachgenossen das Studium des Buches nur bestens empfehlen. *A. Bömer.*

Dr. R. W. Raudnitz, Professor an der k. k. Deutschen Karl-Ferdinands-Universität in Prag: Die Arbeiten aus dem Gebiete der Milchwissenschaft und Molkereipraxis im Jahre 1907; in 2 Halbjahresberichten, Sonderabdrücke aus der „Monatsschrift für Kinderheilkunde" Bd. VI. Leipzig und Wien, Verlag von Franz Deuticke. — Preis des Halbjahresberichtes 1 Mk. — Die Arbeiten aus dem 1. und 2. Halbjahre 1907 im Umfang von 43 bezw. 36 Seiten liegen nun vor. Die Anordnung des umfangreichen Stoffes ist die gleich übersichtliche geblieben wie in den Vorjahren. Das verdienstvolle Unternehmen des Verf.'s wird jeden, der sich für die Milch interessiert, insbesondere aber dem Nahrungsmittelchemiker wieder sehr willkommen sein. *C. Mai.*

Dr. H. Thoms, Professor und Direktor des Pharmazeutischen Instituts der Universität Berlin: Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin. IV. Band. Umfassend die Arbeiten des Jahres 1906. Gr. 8°, XV und 340 Seiten. Mit 10 Abbildungen und 6 Tafeln. Berlin und Wien 1907. Verlag von Urban & Schwarzenberg. Preis 7 Mk. — Die Anordnung des vorliegenden Werkes schließt sich im allgemeinen der früheren an. Im Anschlusse an das Vorwort findet sich die Studienordnung für die Praktikanten des Institutes, die gegenüber der im II. Bande veröffentlichten etwas abgeändert ist. Der Inhalt des Buches zerfällt in 8 Abschnitte, welche folgende Gegenstände betreffen: I. Arbeiten aus der Abteilung für die Untersuchung neuer Arzneimittel (S. 1—76) mit einer Literatur-Übersicht und 10 Arbeiten des Instituts; II. Arbeiten aus der Abteilung für die Untersuchung von Spezialitäten und Geheimmitteln mit 55 Gegenständen; III. Synthetische organisch-chemische Arbeiten (4 Arbeiten); IV Chemisch-Pharmazeutische Arbeiten (4); V. Chemisch-Physiologische Arbeiten (1); VI. Arbeiten über die Darstellung galenischer Präparate (2); VII. Arbeiten aus der Abteilung für die Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln, technischen Produkten aus den Kolonien (5); VIII. Apparate (1). Die Abteilung VII, welche unsere Leser vorwiegend interessieren dürfte, enthält unter anderen eine Arbeit von H. Thoms und G. Fendler: Zur Leinöluntersuchung, von G. Fendler: Über Zusammensetzung und Beurteilung der im Handel befindlichen Cocosfettpräparate, sowie eine weitere von H. Thoms und G. Fendler: Über die Beurteilung der neuerdings in den Handel gelangenden gefärbten Cocosfette und Cocosfettgemische im Lichte des Gesetzes vom 15. Mai 1879. Über den Inhalt dieser Arbeiten ist schon zum Teil an anderer Stelle in dieser Zeitschrift berichtet worden. *A. Bömer.*

Dr. Rudolf Biedermann: Chemiker-Kalender 1909. Ein Hilfsbuch für Chemiker, Physiker, Mineralogen, Industrielle, Pharmazeuten, Hüttenmänner u. s. w. 30. Jahrgang. In 2 Teilen. Berlin 1909. Julius Springer. Preis geb. 4 Mk.; in Leder gebunden 4,50 Mk. — Im I. Teile ist die Übersichtstabelle der organischen Körper etwas erweitert und im II. Teile sind hinzugekommen eine trigonometrische Tafel (5a) und ein Abschnitt über Verdünnungswärme (108a). *B.*

Dr. Ferd. Fischer, Professor an der Universität Göttingen: Die Industrie Deutschlands und seiner Kolonien. Zweite neubearbeitete Auflage. 8°. VIII und 125 Seiten. Leipzig 1908. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. — In der Zufuhr von Rohstoffen und Halbfabrikaten aus den deutschen Kolonien und in unserer Ausfuhr von Fabrikaten dorthin erblickt Verf. eine Lebensfrage für die heimische Industrie. in einer ferneren günstigen Entfaltung der letzteren aber sieht er die einzige einigermaßen zuverlässige Unterlage unseres Nationalwohlstandes, seitdem der Überschuß unseres Verbrauchs landwirtschaftlicher Erzeugnisse über die heimische Produktion geradezu unheimliche Dimensionen angenommen hat ($2^1/_2$ Milliarden Mark wird von ihm dem Wert nach für dieses Mehr in Rechnung gesetzt.) An der Hand von Zahlenangaben aus den verschiedensten Zweigen unseres heimischen Wirtschaftslebens soll dem Leser zunächst ein Einblick in dieses verschafft werden. Als Techniker beginnt der Autor mit den Kraftquellen, zu denen er namentlich die Bevölkerung, das Vermögen, Eisenbahnen. Post, Telegraph, die Schiffahrt und die Wehrkraft rechnet. Unter der Überschrift: „Produktion und Welthandel" werden sodann über Wald- und Landwirtschaft und über verschiedene Industriezweige Zahlen geboten, durch die deren Bedeutung für unsere Volkswirtschaft illustriert werden soll; auch auf einzelne gesetzliche Eingriffe in die wirtschaftliche Entwickelung und ihre Wirkungen geht Fischer hier ein. Ungefähr die Hälfte des Buches ist endlich Mitteilungen über den Zustand und die Fortschritte unserer Kolonien gewidmet. — Gewiß ist es sehr zu begrüßen, daß hier ein Mann der Technik an der Lösung volkswirtschaftlicher Probleme von höchster Wichtigkeit mitwirkt und die einschlägigen Fragen von seinem Standpunkte aus beleuchtet. Leider aber hat Verf. es unterlassen, die meisten der mitgeteilten Daten quellenmäßig zu belegen und ihre Bedeutung streng kritisch zu würdigen und ausreichend zu erläutern.

Zahlen aber sprechen für sich allein keineswegs immer so klar und eindringlich, wie Verf. es offenbar annimmt. Der Nationalökonom tritt ihnen regelmäßig mit aller Reserve gegenüber, wenn er ihre Herkunft und den Zusammenhang nicht kennt, dem sie entnommen sind; der breitere Leserkreis pflegt aber Tabellen in ihrer Tragweite erst dann einigermaßen richtig zu übersehen, wenn er ausdrücklich auf das, was sie besagen, hingewiesen wird; ohne dieses ist die Gefahr irrtümlicher oder selbst mißbräuchlicher Benutzung solcher Zahlenreihen nicht von der Hand zu weisen. Um so mehr bedauert kann es werden, daß Verf. sich eine übergroße Beschränkung in der Erläuterung seiner Zahlen und in der Stellungnahme zu dem Dargestellten auferlegt hat, als er mit seiner Schrift vor allem die Erweckung von Interesse für die erörterten Fragen bezweckt hat. Hoffentlich kann in einer nach ebenso kurzer Zeit nötig werdenden 3. Auflage der Wert der schon jetzt recht lesenswerten Schrift durch unschwer einzufügende Ergänzungen in den beiden angedeuteten Richtungen noch gesteigert und das Büchlein zu einer auch für den Nationalökonomen bequem verwendbaren Fundgrube völlig einwandfreier Aufschlüsse über den Stand und die Entwickelungstendenzen unserer Volkswirtschaft gemacht werden. *J. Schmöle.*

Versammlungen, Tagesneuigkeiten etc.

Erster internationaler Kongreß zur Bekämpfung der Nahrungsmittelverfälschung und Kurpfuscherei. Der Kongreß tagte vom 8.—12. September d. J. in Genf. Er bildet die erste Veranstaltung der unter dem Namen „Société Universelle de la Croix-Blanche de Genève" gebildeten Gesellschaft, welche es sich zur Aufgabe gemacht hat, für die Bekämpfung der Infektionskrankheiten, des sozialen Elends und der sozialen Übel einen gewissen Mittelpunkt zu bilden. Als ein besonderer Punkt des sehr umfangreichen Programms dieser Gesellschaft ergibt sich der Abschluß internationaler Vereinbarungen für die Unterdrückung der Betrügereien und Verfälschungen auf dem Gebiete des Handels mit Nahrungsmitteln und landwirtschaftlichen Erzeugnissen. Der Kongreß tagte in den Räumen der Universität Genf unter weitgehender Unterstützung von seiten der schweizerischen und und französischen Behörden. Viele Staaten Europas und der anderen Erdteile hatten offizielle Vertreter entsandt. Das Deutsche Reich als solches war nicht vertreten. Von den Deutschen Bundesstaaten hatte nur Hamburg einen Vertreter gesandt. Die Zusammensetzung des Kongresses erhellt daraus, daß von 493 Teilnehmern 275 aus Frankreich, 147 aus der Schweiz und der Rest (71) aus den übrigen Staaten stammten. Ihrer überwiegenden Mehrzahl nach waren die Teilnehmer Nahrungsmittelfabrikanten und Händler. Die Abstimmungen erfolgten nicht nach Nationen, sondern durch Majoritätsbeschlüsse. Unter diesen Umständen mußte der Kongreß notgedrungen den Charakter von Verhandlungen schweizerisch-französischer Fabrikanten tragen. In Anerkennung dieses Umstandes haben sowohl der Vertreter Österreichs als auch der Führer der offiziellen schweizerischen Delegation erklärt, daß sie von einer Beteiligung an den Diskussionen und Abstimmungen Abstand nehmen würden. — In hervorragendem Maße und in anerkennenswerter Weise sind die französischen Chemiker und Hygieniker für die Interessen der Nahrungsmittelkontrolle eingetreten. Das Programm des Kongresses bildeten die Begriffsbestimmungen für reine Nahrungsmittel vom Standpunkte des Handels. Die Einzelheiten dieser Beschlüsse, denen im übrigen vielfach auch die Deutschen Nahrungsmittelchemiker zustimmen könnten, dürften späterhin auf Grund des herausgegebenen Berichts ausführlicher zu besprechen sein. Der Kongreß will seine Arbeiten in der Weise fortsetzen, daß bei den nächsten Tagungen die Hygieniker, Chemiker, Juristen und Diplomaten zu Worte kommen sollen, sodaß ein von allen Einseitigkeiten freies Ergebnis erzielt wird. Als nächster Versammlungsort ist Paris in Aussicht genommen. Die Organisation des Kongresses war eine vorzügliche. Es muß anerkannt werden, daß die Leitung überall bestrebt war, vollste Objektivität walten zu lassen. Für die Vermittlung der persönlichen Bekanntschaft der Teilnehmer und ihrer Unterhaltung waren bemerkenswerte Aufwendungen gemacht.

Duisburg. Durch Ministerialerlaß vom 28. Septemper 1908 wurde das Chemische Untersuchungsamt der Stadt Duisburg als öffentliche Anstalt im Sinne des § 17 des Reichsgesetzes vom 14. Mai 1879 für die Stadt Duisburg und den Landkreis Ruhrort widerruflich anerkannt.

Kaufbeuren. Die Milchwirtschaftliche Untersuchungsanstalt im Allgäu zu Memmingen errichtet am 1. Januar 1909 eine Nebenstelle in Kaufbeuren, deren Leitung Herr Hans Hager übernehmen wird.

Schluß der Redaktion am 12. Dezember 1908.

Für die Redaktion verantwortlich: Professor Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck der Kgl. Univ.-Druckerei von H. Stürtz in Würzburg.

Autoren-Register.

A.

B.

C.

G.

H.

L.

M.

N.

O.

P.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

Y.

Z.

Sach-Register.

A.

G.

H.

I.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

T.

V.

W.

X.

Z.

— — — — —